This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

COUNTWAY LIBRARY
HC 2FZ1 $

51.49

1,2, 8.50

2 vols. $6.50.

FROM THE

DONATION FUND

OF

MDCCCXLII.

Rec. July 20 1849.

Digitized by Google

DUPLICATE IN
BOSTON MEDICAL LIBRARY,
BY
HARVARD COLLEGE.
LIBRARY.

Digitized by Google

Digitized by Google

PHARMACOPOEA BORUSSICA.

DIE PREUSSISCHE

PHARMAKOPÖE,

ÜBERSETZT UND ERLÄUTERT

VON

FRIEDR. PHIL. DULK,

Doctor der Philosophie und der Medicin, ordentlichem Professor der Chemie an der Albertus-Universität in Königsberg und Apotheker daselbst; der dasigen physikalisch-ökonomischen und der physikalisch-medicinischen Gesellschaft, sowie der zu Erlangen Mitgliede; der mineralogischen Gesellschaft zu Jena, des Apotheker-Vereins im nördlichen Deutschland, des Vereins studirender Pharmaceuten in München, der pharmaceutischen Gesellschaften zu St. Petersburg und von Rheinbaiern Ehrenmitgliede.

FÜNFTE VÖLLIG UMGEARBEITETE AUFLAGE.

ERSTE ABTHEILUNG.

Mit Holzschnitten, einer in Kupfer gestochenen und vier gedruckten Tabellen.

Leipzig,

Verlag von Leopold Voss.

1847.

Digitized by Google

[illegible] 20

[illegible] $8.50
Donation Fund

Bot of R Garrigue

BOSTON MEDICAL LIBRARY
IN THE
FRANCIS A. COUNTWAY
LIBRARY OF MEDICINE

Digitized by Google

Vorrede zur ersten Auflage.

Bei der Herausgabe eines Buches ist es wohl immer nöthig, dass der Verfasser sich die Fragen vorlege: ob die Ausführung seines Unternehmens, wenn auch nicht nöthig, so doch wenigstens nützlich und wünschenswerth; zweitens, ob auch er selbst dem Unternehmen gewachsen sei, und er seine Kräfte nicht zu hoch veranschlage.

Die erstere Frage glaubt der Verfasser mit Zuversicht bejahend beantworten, auch durch die beifällige Stimme, deren dieses Unternehmen sogleich bei der ersten Ankündigung sich zu erfreuen hatte, als entschieden annehmen zu können. Denn die Bereicherungen, welche der Pharmacie aus ihren Quellen: Physik, Chemie und Botanik, so reichlich zugeflossen sind, und durch die täglich steigende Fortbildung dieser edlen Zweige des menschlichen Wissens hinzutreten, machen es wohl mehr als blos wünschenswerth, sie machen es zum wahren Bedürfnisse, von Zeit zu Zeit eine möglichst vollständige Uebersicht des reinen Besitzes zu geben, um dem praktischen Gebrauche den Gewinn der Wissenschaft zuzuwenden.

Die Beantwortung der zweiten Frage steht wohl dem Verfasser am wenigsten zu, kann jedoch von Andern erst erfolgen, wenn das Geleistete dem öffentlichen Urtheile übergeben worden ist. Der Glaube nun, dass dem Verf. nicht aller Beruf zur Ausarbeitung dieses Werkes

Digitized by Google

mangele, wurde in demselben durch die bürgerliche Stellung, als ausübender Pharmaceut, und zugleich durch die Stellung bei der hiesigen Universität, durch welche das Praktische und das Wissenschaftliche der Pharmacie gleichzeitiges Ziel seiner Thätigkeit und seines Wirkens sein müssen, begründet. Behufs akademischer Vorträge über die bisherige Ausgabe der preussischen Pharmakopöe zur Sammlung, Anordnung und Bearbeitung der hierher gehörigen Materialien veranlasst, glaubte sich der Verf. nicht unvorbereitet zur Bearbeitung eines Commentars über die neue Ausgabe der Preussischen Pharmakopöe; zugleich hielt er dieses Unternehmen selbst auch nicht in dem Masse seine Kräfte übersteigend, dass er nicht mit gutem Vertrauen, durch dasselbe Nutzen stiften zu können, sich frohen Muthes daran wagen sollte.

Jedem in die Pharmakopöe aufgenommenen Heilmittel geht mit ausgezeichneter Schrift eine möglichst treue Uebersetzung voraus, wobei die Schwierigkeiten nicht zu übersehen sind, die sich der Uebertragung der lateinischen Terminologie in die deutsche darbieten, die zu besiegen der Verf. nicht hoffen durfte, und sich daher genau Willdenow's Werk durchaus zur Richtschnur dienen liess. Darauf folgt mit kleinerer Schrift der Commentar Diesen eröffnet zuerst eine naturgeschichtliche Beschreibung, welche bei den Pflanzen im Allgemeinen von den Düsseldorfer Pflanzenabbildungen entlehnt ist; doch sind hierbei auch Hayne's vortreffliches Werk, Richard's medicinische Botanik, deutsche Ausgabe, u. a. m. nicht unbenutzt geblieben. Dann folgen Belehrungen über die Merkmale der Güte und des Verdorbenseins, über Cautelen zu Verhütung möglicher Verwechselungen, und Bezeichnung der zur Verwechselung oder Verfälschung gewöhnlich dienenden Stoffe; über die Bestandtheile der Arzneimittel, so weit dieselben bekannt sind, nebst literarischen Nachweisungen; über die aus der Kenntniss der Bestandtheile hervorgehende zweckmässigste Verordnungsweise u. s. w. Bei den narkotischen und sogenannten giftigen Substanzen ist besonders noch ihr chemisches Verhalten zu den Reagentien erörtert,

Digitized by Google

und die uns zu Gebote stehenden zweckmässigsten Mittel zu Erkennung der auf den Organismus schädlich einwirkenden Substanzen in forensischer Beziehung sorgfältig angegeben worden. Dass hierbei PFAFF's classisches Werk: System der Materia medica, in 7 Bänden, vorzüglich benutzt worden ist, kann nicht anders als diesem Commentare zu grosser Empfehlung gereichen, und wird hier im Allgemeinen mit dem erkenntlichsten Danke gegen den hochverehrten Herrn Verfasser angeführt. Dass auch die Werke HAGEN's, TROMMSDORFF's, GUIBOURT's, GEIGER's, BUCHNER's, GMELIN's u. A. m., nebst den wissenschaftlichen Zeitschriften zu Rathe gezogen worden, ergiebt sich aus dem Werke selbst. Hinsichtlich der schon in diesem Theile vorkommenden chemischen Gegenstände ist BERZELIUS' Lehrbuch der Chemie zum Grunde gelegt worden.

Fern davon, fremdes Verdienst sich aneignen zu wollen, sind mit Absicht die Worte der angezogenen Verfasser angenommen, und ist nicht etwa durch blos anders gestellte Worte dasselbe zu sagen gesucht worden. Der etwanige Vorwurf, dass Dieses oder Jenes in diesem oder jenem Buche sich vorfinde, kann demnach als solcher nicht anerkannt werden, da es ja gerade Aufgabe bei einem solchen Commentare ist, das Vorhandene zu sammeln und zweckmässig zusammenzustellen. Die Rücksicht allein möchte demnach bei Beurtheilung dieses Commentars aufzufassen sein, ob sich bedeutende Unrichtigkeiten eingeschlichen haben, und ob die Zusammenstellung und Anordnung der vorhandenen Materien zweckmässig sei. Dieser Commentar soll demnach gleichsam ein Repertorium sein, welches dem Arzte und selbst dem geübten Apotheker den Nutzen gewähre, über einen fraglichen Gegenstand den Stand unsers jetzigen Wissens anzugeben, den der Belehrung noch Bedürftigen die gesuchte Belehrung ertheilen, die Liebe zu wissenschaftlichem Studium in ihnen beleben, und sie zu eigener Thätigkeit auffordern möge. Bei den chemischen Analysen ist demnach der Gang der Analyse bald mehr bald weniger ausführlich angegeben worden,

Digitized by Google

nicht allein, damit die Kundigen daran erkennen mögen, welches Vertrauen die Resultate der Analyse verdienen, sondern auch, um die minder Geübten mit den von bewährten Chemikern befolgten Verfahrungsweisen bei chemischen Untersuchungen bekannt zu machen. Von selbst ergiebt sich dann hierbei die Einsicht, dass und wo vorzüglich Erweiterung unserer Kenntnisse zu wünschen sei, die Anstellung neuer oder Wiederholung und weitere Ausdehnung vorhandener Arbeiten u. s. w., über welche sich ausführlichere Kenntniss zu verschaffen Jedem durch Nachweisung der Schriften, in welchen dieselben sich befinden, hinreichende Gelegenheit gegeben worden ist. Mit Absicht hat sich der Verfasser auf diejenigen Schriften beschränkt, deren Herbeischaffung leicht zu bewerkstelligen ist, daher auch alle ausländische Zeitschriften ausgeschlossen wurden.

Wie weit Vorsatz und Wunsch, ein brauchbares und nützliches Werk auszuarbeiten, dem Verfasser gelungen sei, darüber möge der geneigte Leser entscheiden. Dass Menschenwerk niemals etwas Vollkommenes sein könne, dass mithin auch das vorliegende manche Unvollkommenheiten bemerken lassen werde, weiss der Verfasser sehr wohl, und wird daher jede auf Verbesserung abzweckende Bemerkung mit aufrichtigem Danke annehmen.

Einige Zusätze, zu welchen sich während des Druckes Veranlassung fand, befinden sich am Schlusse diesem ersten Theile nachgetragen; das Register aber zu den in diesem Bande abgehandelten Gegenständen wird dem zweiten Theile, welche der Verfasser, *Deo favente,* dem Publicum recht bald zu übergeben hofft, beigegeben werden.

Der Verfasser.

Digitized by Google

Vorrede zur fünften Auflage.

Die seit längerer Zeit in Aussicht gestellte Herausgabe einer neuen Preussischen Pharmakopöe veranlasste Verleger und Herausgeber dieses Commentars, die nöthig gewordene Herausgabe einer neuen Auflage desselben so vorzubereiten, dass mit dem Erscheinen der neuen Pharmakopöe auch sofort die Herausgabe des Commentars beginnen könne. Hierdurch ist es möglich geworden, die einzelnen Hefte desselben so schnell aufeinander folgen zu lassen, womit, wenn nicht äussere Hindernisse eintreten sollten, bis zur völligen Beendigung unausgesetzt fortgefahren werden soll. Die in der Vorrede zur ersten Auflage dieses Commentars gestellte Aufgabe, eine möglichst vollständige Uebersicht des reinen Besitzes zu geben, und diesen Commentar gleichsam zu einem Repertorium zu machen, welches den Nutzen gewähren soll, über einen fraglichen Gegenstand den Stand unsers jetzigen Wissens anzugeben, ist, wie in den vorhergehenden Auflagen, auch in der jetzigen unverändert festgehalten worden. Dass hiebei, um den Umfang des Werkes nicht über Gebühr zu vergrössern, eine völlige Umarbeitung sehr vieler Artikel nothwendig war, und wirklich in Ausführung gebracht worden ist, davon giebt die vorliegende 1ste Abtheilung hinreichende Beweise, was zum Theil auch schon durch die veränderte Anordnung in der Pharmakopöe selbst herbeigeführt wurde.

Digitized by Google

Wie nun der Verfasser seine Aufgabe gelöst habe, darüber kann nur der geneigte Leser entscheiden; ihm selbst ziemt es nur zu versichern, dass er es an Fleiss und gutem Willen nicht habe fehlen lassen, auch diese Ausgabe würdig auszustatten, bei welcher er sich noch des Rathes und der thätigen Beihülfe seines Freundes und Collegen Herrn Henschk in botanischer und auch pharmakognostischer Beziehung zu erfreuen hatte, was er hiermit dankbar anerkennt. Die bei den Abbildungen der Pflanzen gebrauchten Abkürzungen sind leicht verständlich; Hayne's getreue Abbildungen sind bekannt genug; Pl. med. (Plantae medicinales) sind die Düsseldorfer Abbildungen; G. u. v. Schl. bezeichnet die Abbildungen von Guimpel und v. Schlechtendahl.

Dass nun auch diese Auflage sich einer guten und freundlichen Aufnahme zu erfreuen haben möge, wünscht und hofft

Königsberg in Preussen, im März 1847.

der Verfasser.

Digitized by Google

Beilage I.

Auf Ihren Bericht vom 3. v. M., die Bearbeitung der sechsten Ausgabe der Landes-Pharmakopöe betreffend, bestimme Ich, dass diese, in dem Verlage des Geheimen Ober-Hofbuchdruckers Decker in Berlin unter dem Titel: „*Pharmacopoea Borussica, Editio sexta*“ erschienene Ausgabe der Landes-Pharmakopöe vom 1. April 1847 an den Aerzten, Wundärzten und Apothekern, sowie den Medicinal-Behörden zur Richtschnur dienen soll, und setze zugleich hinsichtlich deren Anwendung für den ganzen Umfang der Monarchie, unter Aufhebung aller entgegenstehenden Vorschriften Folgendes fest:

1) Nach Massgabe der von dem Ministerium der Medicinal-Angelegenheiten aufzustellenden *Series medicaminum* sind die Arzneimittel in den Apotheken grosser und beziehungsweise kleiner Städte jederzeit vorräthig zu halten.

2) Diejenigen chemischen Präparate, für welche in der Landes-Pharmakopöe keine Bereitungsweise vorgeschrieben ist, sowie die in der anliegenden Tabelle A. zusammengestellten Präparate können aus chemischen Fabriken und Droguenhandlungen entnommen werden, der Apotheker ist jedoch für deren Güte und Reinheit verantwortlich.

3) Alle übrigen chemischen und pharmaceutischen Präparate sind nach den in der Landes-Pharmakopöe enthaltenen Vorschriften von den Apothekern selbst zu bereiten, und ist den letztern nicht gestattet, dieselben nach einer andern Methode bereitet zum pharmaceutischen Gebrauche zu dispensiren. Sollten jedoch Apotheker an der eignen Bereitung gehindert sein, oder ist die Menge, deren sie bedürfen, zu einer eigenen Anfertigung des Präparats zu gering, so steht ihnen frei, die Präparate aus einer andern inländischen Apotheke zu entnehmen.

Digitized by Google

4) Die in der anliegenden Tabelle B. zusammengestellten Arzneimittel sind in abgeschlossenen Räumen nach den für die Aufbewahrung der Gifte bestehenden medicinal-polizeilichen Bestimmungen zu verwahren.

5) Die in der Tabelle C. aufgeführten Arzneimittel sind zwar nicht im Giftschranke, aber doch in abgeschlossenen Räumen und getrennt von den übrigen Arzneimitteln aufzustellen.

6) Wenn ein Arzt oder Wundarzt von den in der beiliegenden Tabelle D. aufgeführten Arzneimitteln zum innerlichen Gebrauche eine grössere Dosis verordnet, als daselbst angegeben ist, so hat derselbe einer solchen Dosis das Zeichen ! beizufügen. Hat er dies unterlassen, so ist der Apotheker verpflichtet, das Recept dem Arzte oder Wundarzte zurückzuschicken, worauf derselbe entweder eine geringere Dosis zu verordnen, oder das Zeichen ! beizufügen hat.

7) Zuwiderhandlungen gegen vorstehende Bestimmungen sind, auch wenn dadurch kein Schaden entstanden ist, mit einer polizeilichen Geldstrafe von 5 Rthlr. bis 50 Rthlr., welche im Wiederholungsfalle bis zu dem doppelten Betrage erhöht werden kann, zu ahnden.

Dieser Befehl ist durch die Gesetzsammlung bekannt zu machen, und der sechsten Ausgabe der Landes-Pharmakopöe vorzudrucken.

Erdmannsdorf, den 5. October 1846.

Friedrich Wilhelm.

An
den Staats-Minister Eichhorn.

Digitized by Google

Beilage II.

Vorrede zur lateinischen Pharmakopöe.

Da die Wissenschaft, sowohl die medicinische als die pharmaceutische, immer neue Fortschritte macht, so ist es nöthig, dass auch neue und verbesserte Ausgaben der sogenannten Pharmakopöen herausgegeben werden. Deswegen hat Sr. Excellenz Herr Friedrich Eichhorn, dem Sr. Majestät der König die oberste Leitung der Medicinal-Angelegenheiten in diesen Landen übertragen hat, die Rathschläge der Medicinal-Collegien in den Provinzen, sowie der Physikats-Aerzte, und anderer ausgezeichneter Aerzte und Apotheker über Verbesserungen bei der sechsten Ausgabe der Preussischen Pharmakopöe erfordert. Nachdem er diese erhalten, hat er sie Uns am Ende der Vorrede Unterschriebenen übergeben, und zugleich befohlen, mit Benutzung derselben Ihm eine solche Ausgabe vorzulegen. Hierauf erhielten wir zuerst unter Leitung des Herrn von Düesberg und dann des Herrn von Ladenberg Rathschläge über das diese Ausgabe im Allgemeinen Betreffende, nachher aber theilten wir uns in zwei Abtheilungen; die Aerzte wählten diejenigen Arzneimittel aus, welche durch Erfahrung bewährt waren, unter Verwerfung derjenigen, welche sie entweder für weniger wirksam oder überflüssig, oder durch noch nicht lange genug fortgesetzte Erfahrung nicht hinreichend empfohlen hielten. Auf dieselbe Weise unterwarfen sie auch die Zusammensetzungen der Arzneimittel einer neuen Prüfung. Nachdem dies vollbracht war, wurde das Uebrige von der Abtheilung der Naturwissenschaft, mit Hinzuziehung einiger Aerzte, nach zahlreichen angestellten Versuchen zu Ende gebracht.

Es ist noch übrig, dass wir die Grundsätze, welche wir bei dieser neuen Ausgabe befolgt haben, mit wenigen Worten auseinandersetzen.

Digitized by Google

Den ersten und zweiten Theil der fünften Ausgabe, wie auch deren Abtheilungen, haben wir in einen Theil gebracht, welcher in alphabetischer Ordnung alle sogenannten einfachen, zubereiteten und zusammengesetzten Arzneimittel, wie auch diejenigen enthält, die immer in den Officinen vorräthig sein müssen, oder die zum jedesmaligen Gebrauche angeschafft oder bereitet werden. Denn es ist schwierig, diese Abtheilungen und Unterabtheilungen gehörig von einander zu trennen und zu scheiden. Auch haben wir die Rinden, die Wurzeln, die Samen u. s. w. an einander gereiht, und nicht, wie in der vorigen Ausgabe, sie nach den Pflanzenspecies, von wo sie genommen sind, zertheilt, indem die Apotheker dagegen erinnerten, dass sie die Rinden, die Hölzer u. s. w. abgesondert aufzubewahren pflegen. Die Arzneimittel aber, welche immer vorräthig sein müssen, sind in den sogenannten eigenen Series, die behufs der Revision der Apotheker verfasst und gedruckt sind, aufzuzählen, da in diesen nach Zeit und Umständen eine Verschiedenheit obwalten kann.

Die Benennungen der früheren Ausgabe haben wir fast immer beibehalten, die Synonyme hinzugefügt, auch die systematischen Namen der officinellen Pflanzen, wie sie jetzt bekannt sind, mit den natürlichen Ordnungen, zu welchen die Pflanzen gehören. Den Chemikern schien es nothwendig, neue Namen hinzuzufügen, und diese denjenigen vorzusetzen, welche, obgleich früher angenommen, doch eine falsche Zusammensetzung der Elemente anzeigen. Damit der Arzt diese Veränderungen der Namen leichter kennen lerne, haben wir am Ende dieses Werkes diese neuen Namen mit den früher angenommenen zusammengestellt. Welches Namens aber auch der Arzt in der vorgeschriebenen Formel sich bedienen mag, des systematischen, oder gebräuchlichen oder des unter die Synonyme aufgenommenen, immer muss der Apotheker dasjenige Arzneimittel nehmen und verabreichen, das unter diesem Namen in dieser Pharmakopöe abgehandelt ist.

Bei den Beschreibungen der sogenannten einfachen Arzneimittel haben wir, wie in der vorigen Ausgabe, nur diejenigen Merkmale angegeben, an welchen das Arzneimittel, wie es in den Apotheken vorkommt, erkannt werden kann. Die Substanzen, mit welchen ein Arzneimittel verunreinigt zu sein pflegt, haben wir namhaft gemacht, die Art und Weise aber, wie sie chemisch erforscht werden, haben wir denen überlassen, die das wissen müssen. Auch diejenigen Verunreinigungen, welche beim ersten Anblicke zu erkennen, oder durch Fäulniss und andere offenbare Verderbniss herbeigeführt sind, haben wir nicht angemerkt. Denn das ist wohl festzuhalten, dass die gesetzlich eingeführte Pharmakopöe nicht ein für Lehrlinge, sondern für erfahrene

Digitized by Google

Pharmazeuten bestimmtes Buch ist. Dasselbe ist auch zu sagen von den Zusammensetzungs- und Bereitungsweisen der Arzneimittel, denn die Pharmakopöe ist nur für diejenigen geschrieben, welche diese Operationen gehörig auszuführen verstehen.

Da alle Präparate nach unserer und nicht nach einer andern Vorschrift zu bereiten sind, so haben wir nur diejenigen Merkmale beigefügt, welche die auf diese Weise bereiteten zeigen, auch diejenigen Fehler angezeigt, welche dann zufällig vorkommen können, haben aber diejenigen unbeachtet gelassen, welche bei Anwendung einer andern Bereitungsweise vorzukommen pflegen, oder wenn man nicht unverfälschte oder nicht hinreichend reine Substanzen genommen hat.

Die sogenannten einfachen, auch die zubereiteten und zusammengesetzten Arzneimittel, bei welchen eine Art der Zubereitung oder Zusammensetzung nicht beigefügt ist, wie auch diejenigen, die in der Tabelle A. angegeben sind, ist nach der Bestimmung des Königs Majestät in dem dieser Pharmakopöe vorgesetzten Gesetze aus den sogenannten chemischen Fabriken zu kaufen erlaubt, wenn es nur die rechten, nicht verfälscht und nicht verdorben sind. Wenn aber diese zubereiteten und zusammengesetzten Arzneimittel verfälscht und verdorben gefunden werden, so sind sie nach der vorgeschriebenen Verfahrungsweise zuzubereiten.

Alle Arzneimittel müssen auf die von uns vorgeschriebene Weise aufbewahrt werden. Diejenigen aber, welche an von den übrigen Arzneimitteln abgeschlossenen Orten aufzubewahren sind, gemeiniglich Gifte genannt, haben wir in der Tabelle B. namentlich aufgeführt, und den Beschreibungen das Wort sehr vorsichtig hinzugefügt. Andere, auch an zwar nicht abgeschlossenen, jedoch abgesonderten Orten aufzubewahrende haben wir in der Tabelle C. aufgezählt, und den Beschreibungen das Wort vorsichtig beigesetzt. Alles dieses ist durch Befehl des Königs festgestellt worden.

Wenn ein Arzt von den stärkeren Arzneimitteln eine grössere Gabe zum innerlichen Gebrauche vorgeschrieben hat, als in der Tabelle D. angegeben ist, so muss er das Zeichen (!) hinzusetzen. Wenn er dies vernachlässigt haben sollte, so muss der Apotheker das Recept dem Arzte zurücksenden, damit er entweder von Neuem die vorgeschriebene Gabe kundgebe, oder sie verändere. Auch dieses ist durch den Befehl des Königs festgestellt.

Wir haben ein Verzeichniss der specifischen Gewichte beigefügt, zum Gebrauche für diejenigen, deren Amt es ist, in den Apotheken die Arzneimittel und deren specifische Gewichte zu untersuchen. Er-

Digitized by Google

innert muss aber werden, dass diese specifischen Gewichte bei der mittleren Temperatur von 17½° des hunderttheiligen Thermometers (= 14° R.) ermittelt sind. Im Allgemeinen erinnern wir, dass alle Wärmegrade in dieser Ausgabe nach dem hunderttheiligen Thermometer angegeben sind.

Das ohngefähr ist es, was wir vorher erinnern zu müssen geglaubt haben.

Berlin, im Monat Mai 1846.

Bärwald. Gurlt. Horn. Kleist. Link. E. Mitscherlich. C. G. Mitscherlich. Schacht. Staberoh. v. Stosch. Troschel Wittstock. Wolff.

Beilage III.

Gewichte.

Ein Medicinalpfund enthält *zwölf Unzen*,
eine Unze . — *acht Drachmen*,
eine Drachme — *drei Scrupel*,
ein Scrupel — *zwanzig Gran*.

Ein Medicinalpfund ist gleich ¾ des gemeinen preussischen Pfundes.

Das gemeine preussische Pfund ist so bestimmt, dass das Gewicht desselben gleich sei $^1/_{66}$ des Gewichts eines preussischen Kubikfusses destillirten Wassers bei einer Wärme von 15 Grad des Réaumur'schen Thermometers nach dem königlichen Edicte vom Jahre 1816.

Ein Medicinalpfund ist gleich 350,78348 französischen Grammen.

Die Menge der Flüssigkeiten ist niemals nach Maassen, sondern immer nach Gewichten anzugeben.

Das specifische Gewicht der Flüssigkeiten ist bei einer Wärme von 17½ Grad des hunderttheiligen Thermometers (= 14 Grad R.) bestimmt.

Digitized by Google

Geschichtliche Einleitung.

Bedürfniss und Krankheit nöthigten und lehrten die Menschen, die ihnen von der Natur dargebotenen rohen Substanzen unorganischer wie organischer Beschaffenheit verschiedenen Bearbeitungen zu unterwerfen, um sie zur Befriedigung der Bedürfnisse geeigneter zu machen und um Mittel zur Hebung der Krankheiten aufzufinden. Je mehr nun die Menschen in ihrer geistigen Entwickelung Fortschritte machten, je mehr, im Zusammenhange hiermit, ihre Bedürfnisse sich vermehrten und vervielfältigten, desto häufiger und mannigfaltiger mussten jene Bearbeitungen und Zubereitungen werden. Diese fallen nun zwar ihrem Wesen nach mit denjenigen zusammen, die wir heut zu Tage chemische und pharmaceutische Operationen nennen, indessen blieben die durch dieselben gefundenen Thatsachen lange Zeit hindurch vereinzelt und waren in keiner Weise zusammengefasst; es konnte mithin auch für ihre Kenntniss kein gemeinsamer Name entstehen, der, wie wir sehen werden, einer späteren Zeit angehört.

Die Chinesen scheinen schon sehr früh ein entschiedenes Talent für praktische Beschäftigung entwickelt zu haben, denn es ist gewiss, dass sie seit den frühesten Zeiten viele Kenntnisse in Bearbeitung und Zubereitung der verschiedenartigsten Gegenstände sich erworben haben. So war ihnen die Gewinnung der Metalle aus den Erzen, die Bereitung mehrerer Salze, wie Grünspan, Borax, Alaun, Salpeter, und höchst wahrscheinlich auch die Bereitung des Schiesspulvers bekannt. In der Färbekunst müssen sie gleichfalls schon sehr frühe einen hohen Grad von Ausbildung gewonnen haben, denn von einem ihrer ersten Beherrscher, Hoangti, wird angeführt, dass er die blaue Farbe, als die des Himmels, und die gelbe, als die der Erde, zu den Farben seines Gewandes gewählt habe. In der Kunst der Bereitung des Papiers und

Digitized by Google

des Porzellans sind die Chinesen bis jetzt fast noch unerreicht geblieben. Aber die von je an beobachtete Abgeschlossenheit dieses Volkes verhinderte die Mittheilung der bei ihm einheimischen Kenntnisse an andere Völker, so dass die Chinesen auf die allgemeine Civilisation keinen Einfluss gehabt haben.

Indien wurde ohne Zweifel nach der grossen Ueberschwemmung, Sündfluth genannt, von den Menschen, die sich auf die Bergketten des Himalayagebirges geflüchtet hatten, zuerst wieder angebaut, und sehr bald scheinen die Bewohner Indiens, die Hindu's, eine hohe Stufe der Cultur erreicht zu haben, wie die noch aus den Urzeiten herstammenden grossen künstlichen Canäle und Wasserleitungen, die überaus grossen, prächtigen, nach dem schönsten Ebenmaasse erbauten und reich verzierten Götzentempel, Pagoden, und ihre so hoch ausgebildete Sprache, die Sanscritsprache, beweisen. Aber auch Indien ist auf den allgemeinen Culturzustand fast von keinem Einflusse gewesen, denn nur im Keime gelangten die Wissenschaften von hier aus nach Aegypten.

In Aegypten kamen mehrere Umstände zusammen, welche eine Entwickelung der Wissenschaften begünstigten. Die ausserordentliche Fruchtbarkeit des Bodens erforderte nur geringe körperliche Arbeit, gestattete demnach viele geistige Beschäftigung. Die jährlichen Ueberschwemmungen des Nils nöthigten zu der Kunst, nach dem Zurücktreten des Wassers den Bebauern wieder das Feld zuzumessen. Ihr religiöser Glaube, nach welchem die unsterbliche Seele des Menschen in einem Zeitraume von 3000 Jahren durch die ganze Thierwelt wanderte, bis sie wieder in einen menschlichen Körper überging, führte die Aegypter wahrscheinlich zum Thierdienste und zu der Kunst, die Leichen der heiligen Thiere und auch der Menschen zu balsamiren. Dies lehrte sie die Lage und Gestalt der innern Theile des Körpers kennen, wodurch der Grund zur Anatomie gelegt wurde. Die fast offen zu Tage liegenden Mineralien forderten gleichsam zur Beobachtung, Unterscheidung und Benutzung auf, und zur Gewinnung der Metalle aus den Erzen sind schon damals Methoden angewandt worden, welche oft wenig von den jetzt gebräuchlichen abweichen. Die gewonnenen Metalle, wie die durch Zusammenschmelzen mehrerer bereiteten Metallgemische wurden zu Waffen, Geräthschaften und Schmucksachen verarbeitet. Die hierbei gewonnenen Kenntnisse und gemachten Erfahrungen wurden nun, wie es scheint, mit dem Namen des Landes bezeichnet, in welchem sie sich fanden, χημία, denn dies ist nach Plutarch's und Anderer Zeugniss der frühere Name Aegyptens gewesen. Die wahrscheinlich von den Phöniziern überkommene Kunst der Glasbereitung wurde von den Aegyptern ungemein vervollkommnet; sie hatten schwarzes Glas, dem natürlichen Obsidian gleich, rothes durchscheinendes Glas, das dem Hyacinth, und grünes, das dem Saphir ähnelte, überhaupt von allen Farben, so dass die falschen Edelsteine

Digitized by Google

von den ächten schwer zu unterscheiden waren; murrhinisches Glas, das mit Regenbogenfarben spielte*; die alassontischen Kelche waren höher als Gold geschätzt. Auch mehrere Salze, wie Natron, Salpeter, Salmiak etc., sind den Aegyptern bekannt gewesen. Die Kunst des Färbens, die so weit vorgeschritten war, dass man mit Glück zur Färbung von Kleidungsstücken und Schmucksachen die Farben der Vögel und der Blumen nachahmte, lässt die Kenntniss mehrerer hierzu unentbehrlicher Stoffe voraussetzen. Die Aegypter kannten ferner die Bereitung der geistigen Flüssigkeiten und des Essigs durch die Gährung; sie bereiteten nicht nur Wein, sondern auch einen Trank aus Gerste, Zythum genannt, der an Geruch und Geschmack dem Wein nicht viel nachgestanden haben soll. Auch zur Hebung von Krankheiten hat man verschiedene Substanzen anzuwenden versucht. Von metallischen Substanzen waren Bleiglätte, Bleiweiss, Grünspan, Galmei, sowie daraus bereitete Pflaster und Salben als äusserliche Heilmittel in Gebrauch. Der Cypher, aus Myrrha, Spica, Terpenthin, Bdellium und Wachholder zusammengesetzt, dessen sich zuerst die ägyptischen Priester als eines den Göttern angenehmen Räucherwerks bedienten, wurde den giftwidrigen Mitteln zugesetzt, auch beim kurzen Athmen für nützlich gehalten. Der bei Bereitung des Theers gewonnene Holzessig wurde zur Einbalsamirung der Todten benutzt, wozu aber auch eine Mischung von Harzen, deren vorzüglichster Bestandtheil Asphalt war, gebraucht wurde; die so zubereiteten Leichen sind die noch jetzt meistens wohlerhaltenen Mumien.

Diese Kenntnisse wurden jedoch von der Priesterkaste als ihr Eigenthum geheim gehalten und nur den Eingeweihten mitgetheilt, und nur erst in späterer Zeit gelang es wissbegierigen Ausländern, wie den Griechen Demokrit, Solon, Pythagoras, Herodot, Plato u. A., von diesen Mysterien Kenntniss zu erlangen. Auch bei den andern Völkern sehen wir erst dann chemische und physikalische Kenntnisse in einem Anfange von Zusammenfassung sich entwickeln, wenn sie mit Aegypten in Berührung gekommen waren, besonders als nach wiederholtem Umsturz aller bestehenden Ordnung in Aegypten auch die Schranken gefallen waren, welche bis dahin nur wenigen Eingeweihten Einsicht in die Naturgeheimnisse gestattet hatten. Nur unter Symbolen, Hieroglyphen, wurden solche Kenntnisse den Eingeweihten mitgetheilt, und es ist als zweifellos anzunehmen, dass durch dergleichen Bilder physikalische und chemische Lehren ausgedrückt wurden.

---

* Die *vasa murrhina* werden von Einigen für wirkliches Glas, von Andern für chinesisches Porzellan, von noch Andern für natürliche Mineralien, namentlich Flussspath, Sclerolithe, Onyx, Speckstein gehalten. Vgl. DIERBACH im Archiv d. Pharm. 1845. XLIII. S. 57.

Digitized by Google

Die Phönizier, die durch ihre ausgebreiteten Handelsverbindungen selbst mit entfernteren Gegenden einen lebhaften Verkehr unterhielten, scheinen in technischen Künsten ziemlich hoch gestanden zu haben, namentlich in der Färberei. Man hatte gefunden, dass einige an der Küste von Tyrus ausgeworfene Meerschnecken der Wolle eine schönrothe Farbe mittheilten, und bald wurde der Purpur von Tyrus so berühmt, dass nur Könige und sehr reiche Leute damit gefärbte Kleider tragen konnten. Diese Farbe hat in späterer Zeit durch die Cochenille ihren Werth verloren. Die Kunst der Glasbereitung sollen die Phönizier schon vor Moses's Zeiten, ungefähr 700 Jahre nach der Sündfluth, zufällig erfunden haben. Schiffsleute, die am Ufer des Flusses Belus ihre Speisen kochen wollten, setzten, wie die Sage berichtet, die Kessel auf Stücke von Natron, das sie geladen hatten, und fanden dann das Natron mit dem Sande des Ufers durch die Hitze des Feuers zu Glas zusammengeschmolzen; diese Entdeckung sei dann vorzüglich durch die Bewohner Sidons vervollkommnet worden, so dass diese Stadt 2000 Jahre hindurch grossen Nutzen daraus gezogen habe. Anfänglich wurde das Glas dem Golde gleich geachtet, und lange hielt man den Sand von den Ufern des Belus allein zur Glasbereitung geeignet, so dass er auch noch lange nach Chr. Geb., wie Strabo, Tacitus u. A. berichten, von dort durch Schiffe verführt worden ist.

Auch bei den Chaldäern haben sich die Wissenschaften bis zu einer gewissen Stufe, und zwar nicht weniger frühe als bei den Aegyptern, entwickelt; als ein vorzüglicher Beförderer derselben wird bei ihnen Zoroaster genannt. Bei den Persern wird in gleicher Beziehung Zardust oder Zaradust oder auch Mog genannt, und ihm die Erfindung der Magie zugeschrieben. Bei ihnen findet sich die Gewohnheit, die Metalle mit den Namen der Gestirne zu bezeichnen. Schon seit den frühesten Zeiten hat man den Gestirnen einen Einfluss auf das Irdische zugeschrieben, und dies ist wohl wahrscheinlich die Veranlassung gewesen, die Metalle, als zu unserer Erde gehörige Körper, mit den bis auf unsere Zeiten üblich gewesenen Zeichen der Gestirne zu belegen; doch hat auch wohl das Bestreben, Geheimnisse zu bewahren, mitbeigetragen.

Die Israeliten verdankten ihre Kenntnisse ohne Zweifel den Aegyptern, unter denen sie lange Zeit gelebt und dabei vielfache Gelegenheit gehabt hatten, die ihnen nützlichen Kenntnisse sich anzueignen. Von den Metallen kannten sie Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei, Eisen; doch scheint die Bekanntschaft mit diesen Gegenständen sich auf die metallurgischen Prozesse beschränkt und überhaupt die chemischen Kenntnisse durch die Israeliten keine Erweiterung erfahren zu haben.

Wenn wir uns nun zu den Griechen wenden, so sind wir hier nicht, wie meistens bei den andern Völkern der alten Welt, auf unzuverlässige und gelegentliche Nachrichten hingewiesen, sondern wir be-

Digitized by Google

sitzen hier noch genug schriftliche Denkmale von ihren naturwissenschaftlichen Kenntnissen, und zwar von ihren ersten Gelehrten selbst herrührende. Bei den ältesten Griechen, in der Zeit z. B., als HOMER schrieb (etwa 1000 Jahre v. Chr.), finden wir keine andern Thatsachen erwähnt, keine andern chemischen Producte genannt, als die schon den Aegyptern oder Phöniziern bekannt gewesen waren. Die metallurgischen Kenntnisse scheinen bei den Griechen jener Zeit geringer gewesen zu sein, als es z. B. bei den Israeliten lange vor ihnen der Fall war, wie man daraus ersieht, dass Metalle, die sich zwar vererzt überall in grosser Menge finden, jedoch nicht so leicht regulinisch daraus gewonnen werden können, wie das Eisen, bei den Griechen nicht so häufig und gebräuchlich waren, wie bei den Israeliten. Noch zu HOMER's Zeiten wird das Eisen als ein sehr werthvolles Metall geschildert, und Waffen und Werkzeuge, zu denen das Eisen sich vorzugsweise geeignet erweist, wurden nicht aus diesem, sondern aus mit Zinn legirtem Kupfer angefertigt. Auch später haben die Naturwissenschaften, und namentlich die Chemie, in Folge der Richtung, welche die geistige Bildung dieses Volkes einschlug, keine wesentlichen Förderungen bei den Griechen erfahren. Die Chemie beruht auf praktischer Grundlage; die Griechen waren aber wenig geneigt, ihre speculativen Ansichten, zu denen sie sich vorzugsweise hinneigten, mit empirischer Untersuchungsweise zu vereinigen. Die ganze geistige Kraft, aller wissenschaftliche Fleiss, warf sich auf abstracte Philosophie, auf Redekunst, auf Poësie, auf politische Geschichte und, jedoch seltener, auf Geographie; von den Künsten wurden nur die schönen, und von diesen nur der ästhetische Theil wissenschaftlich betrieben. Zu den in Griechenland am frühesten cultivirten Wissenschaften gehört auch die Medicin, obgleich sich nur wenige ausgezeichnete Kräfte derselben zuwandten; doch sind die chemischen Kenntnisse nicht wesentlich dadurch gefördert worden. Von den ältesten Aerzten her, CHIRON, ASKLEPIOS, die man in das 13. Jahrh. v. Chr. setzt, bis zu HIPPOKRATES, im 5. Jahrh. v. Chr., beschränkten sich die Arzneimittel grösstentheils auf Pflanzensäfte ohne alle chemische Zubereitung.

Schon bei Aegypten wurde erwähnt, dass dieses Land damals als die Pflanzschule für die Wissenschaften angesehen werden musste, und dass also auch viele Griechen sich hierher wandten, um ihre naturwissenschaftlichen Kenntnisse zu bereichern. Einer der ausgezeichnetsten derselben war ohne Zweifel DEMOKRIT von Abdera in Thracien, ein Zeitgenosse des HIPPOKRATES, der sich durch seine Spottsucht vielfachen Hass und Verfolgungen zuzog, in den Naturwissenschaften aber den damals nicht gebräuchlichen Weg des Experimentirens einschlug und bis an sein Lebensende verfolgte, auch über Handgriffe ein Werk verfasst hat. Im Allgemeinen aber blieb die Richtung zu generalisiren vorherrschend. Bei ihren naturwissenschaftlichen Beschäftigungen ging ihr Be-

Digitized by Google

streben darauf hin, aus einem einzelnen für wahr angenommenen Satze alle Erscheinungen durch Schlussfolgerungen voraussagen und erklären zu wollen. Dies war denn auch die Ansicht von ARISTOTELES (384 bis 322 v. Chr.). Hierbei entwickelte sich auch schon frühe die Lehre von den letzten Bestandtheilen der Körper; so nannte THALES (600 v. Chr.) das Wasser den Urstoff aller Körper, wogegen ANAXIMENES (557 v. Chr.) die Luft, und HERAKLIT (500 v. Chr.) das Feuer als den Stoff hinstellte, aus welchem alle Dinge des Weltalls entstanden seien. ARISTOTELES berücksichtigte in seiner Betrachtungsweise nicht sowohl die Bedingungen der Entstehung der verschiedenen Körper, sondern suchte vielmehr nur über die Eigenschaften derselben durch die Annahme einer Mischung Aufschluss zu geben. Die Elemente wurden hiernach nicht als materielle Urbestandtheile, als unzerlegbare Substanzen betrachtet, sondern als supponirte Träger von Grundeigenschaften. Als Ur- oder Elementar-Eigenschaften können aber nur diejenigen gelten, die sich dem Tastsinn offenbaren, wie heiss, kalt, trocken, feucht, schwer, leicht, hart, weich u. s. w. Es sind aber nur die vier ersten als Ureigenschaften anzunehmen, weil die andern theils nicht so allgemein, theils nur secundäre Erscheinungen aus dem Zusammentreffen einiger der vier ersten seien. So kommt ARISTOTELES zu dem Schlusse, dass es nur die vier Ureigenschaften: heiss, kalt, trocken, feucht, giebt, durch deren Besitz die Elemente, als Träger dieser Elementareigenschaften, charakterisirt werden. Er nimmt nun weiter an, das Zusammentreffen von je zwei solcher Eigenschaften komme einem Elemente zu, und da dasselbe Element nicht zwei geradezu entgegengesetzte Eigenschaften haben kann, d. h. nicht zugleich heiss und kalt, nicht zugleich trocken und feucht sein könne, so bleiben nur vier Combinationen, vier Elementarzustände der Materie, nämlich Feuer, als der Zustand der gleichzeitigen Trockenheit und Hitze, Luft, Hitze und Feuchtigkeit, Wasser, Feuchtigkeit und Kälte, und Erde, Kälte und Trockenheit. Diese vier Elementarzustände der Materie, diese vier Elemente sind es, aus denen nach ARISTOTELES alle Substanzen zusammengesetzt sind und welche ihnen ihre Eigenschaften verleihen. Ausserdem aber nahm ARISTOTELES in dem Weltall ein Element von noch höherer, mehr ätherischer, Natur *(οὐσία, essentia)* an, und dieses hat dann bei den späteren Anhängern seiner Lehre als *essentia quinta* eine wichtige Rolle gespielt.

Von praktischen Kenntnissen der Griechen in der Chemie ist nicht viel zu erwähnen. Sie waren bekannt mit der Bereitung der Glasflüsse, mit der Bearbeitung der Metalle, und besonders wurde das auf der Insel Cypern vorkommende Kupfer zu verschiedenen Legirungen benutzt. Die kolossale metallene Bildsäule des Sonnengottes, die als Leuchtthurm über dem Eingange des Hafens von Rhodus diente, ein Kunstwerk des CHARES von Lindus, auf dessen Verfertigung innerhalb 12 Jahren an 300 Talente verwendet worden, war 70 Ellen hoch und

Digitized by Google

hatte Finger von Mannsdicke. Sie stürzte aber bei einem Erdbeben schon nach 56 Jahren ein und blieb fast 900 Jahre an demselben Orte liegen, bis endlich 650 nach Christo die Bruchstücke zerschlagen und 900 Kameele damit beladen wurden. Nimmt man nun an, dass jedes Kameel 800 Pfund zu tragen vermag, so berechnet sich die Summe des Metalls auf etwa 720,000 Pfund. In dem von THEOPHRAST, geb. 371 v. Chr., hinterlassenen, bis zu uns gekommenen Werke finden sich Mittheilungen über einzelne naturwissenschaftliche Erfahrungen, wie über Bereitung der Mennige, des Bleiweisses u. s. w., auch kommt darin die erste Erwähnung der Steinkohlen, des Zinnobers und des Schwefelarsens vor.

Als Griechenland zu Zeiten des THEOPHRAST eine römische Provinz wurde, verfielen die Wissenschaften daselbst und wurden endlich durch die Eroberung der Saracenen fast ganz erstickt.

Bei den Römern war die kriegerische Verfassung derselben der Entwickelung der Wissenschaften wenig günstig, und von naturwissenschaftlichen Kenntnissen bei ihnen ist erst von der Zeit an die Rede, als die Griechen unter die römische Herrschaft kamen und ihre Besieger mit ihren wissenschaftlichen Leistungen bekannt machten. Ja es waltete eine offenbare Abneigung dagegen vor, wie aus den von CATO an seinen Sohn gerichteten Worten erhellt: *et hoc puta, vatem dixisse; Quandocunque ista gens suas literas dabit, omnia corrumpet.* Der erste griechische Arzt in Rom, ARCHAGATES aus dem Peloponnes, erhielt den Namen «Schinder», *carnifex, ob saevitiam secandi et urendi.* Die wissenschaftliche Richtung der Römer war die der Griechen, ohne sie jedoch an Ideenreichthum zu erreichen. Wir besitzen Schriften über Naturwissenschaften aus jener Zeit, welche eine sorgfältige Sammlung von Thatsachen enthalten, aber diese sind oft ohne Sachkenntniss mitgetheilt, stets ohne Originalität und selbstständiges Weiterforschen. Doch erhellt aus ihnen der grosse Zuwachs an Erfahrung seit den Zeiten des ARISTOTELES und THEOPHRAST. Von den Schriftstellern dieser Zeit sind vorzüglich zu beachten unter den griechischen DIOSKORIDES, in der Mitte des ersten Jahrhunderts n. Chr., und unter den römischen PLINIUS der ältere, der, im Jahre 23 n. Chr. zu Verona geboren, im Jahre 79 durch einen Ausbruch des Vesuvs ums Leben kam.

DIOSKORIDES begleitete die römischen Heere auf mehreren Feldzügen in Asien und erwarb sich mancherlei Kenntnisse in chemischen Manipulationen und in der Zubereitung verschiedener Arzeneien, und noch heut zu Tage steht DIOSKORIDES bei den türkischen Aerzten in Ansehen. Bei ihm finden wir zuerst eine Art von Destillation und Anleitungen zu einfachen chemischen Prozessen, wie Rösten des rohen Spiessglanzes, Gewinnung des Quecksilbers aus Zinnober, bei denen schon eine gewisse Kenntniss von Apparaten vorausgesetzt werden muss. Auch

Digitized by Google

waren ihm mehrere chemische Präparate, wie Kalkwasser, Zinkoxyd, Kupfervitriol, Bleiweiss, bekannt.

Bei PLINIUS finden wir ungleich mehr Thatsachen, wenn gleich oft ohne eigene Einsicht, zusammengetragen und seine umfassende *Historia naturalis* in 37 Büchern enthält, namentlich im 33. bis 37. Buche, viele Notizen, welche über die chemischen Kenntnisse der damaligen Zeit Aufschluss geben, so dass sein Werk als eins der schätzbarsten Denkmäler des Alterthums über naturwissenschaftliche Kenntnisse dasteht.

Von Metallen werden die schon bei den ältesten Völkern bekannten erwähnt: Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei, Eisen; hierzu kommt aber noch das Quecksilber, welches sich zuerst in den Schriftstellern des ersten Jahrhunderts angeführt findet, jedoch nicht in der Art, als ob es zu dieser Zeit neu oder auch nur kurz vorher entdeckt worden sei. PLINIUS theilt Vieles über das geographische Vorkommen dieser Metalle mit, aber nur Weniges und sehr Unvollkommenes über die Gewinnungsweise. Von Metalllegirungen, in welche auch Zink einging, waren verschiedene bekannt und gebräuchlich; eine Auflösung des Goldes in Quecksilber wurde zur Vergoldung angewandt. Man verstand die Metalle verschiedenen Prozessen zu unterwerfen, aus denen neue Producte hervorgingen, ohne jedoch schon zu einer Einsicht hierin gelangt zu sein. So wusste man das Eisen in Stahl zu verwandeln, jedoch waren die hierzu nöthigen Kunstgriffe keineswegs allgemein bekannt. Von mehreren Metallen wurden die Oxyde dargestellt und namentlich in der Heilkunde angewandt, so vom Kupfer, Blei, Zink, sämmtlich durch Erhitzen an der Luft gewonnen; auch der Eisenrost fand medicinische Anwendung, ebenso das Product, welches durch Rösten des Schwefelantimons erhalten wurde. Von salzartigen Verbindungen der Metalle kannten sie das Bleiweiss und den Grünspan, die sie beide nach Methoden darstellten, welche von den jetzt gebräuchlichen sich nur wenig unterscheiden, ferner ein natürlich vorkommendes kohlensaures Kupferoxyd, dessen sie sich unter dem Namen Chrysocolla als Farbe bedienten, kieselsaures und kohlensaures Zinkoxyd, das sie zur Messingbereitung benutzten, schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Eisenoxydul. Von neutralen Salzen kannten sie ausser Kochsalz nur wenige, diejenigen, die wir jetzt Salpeter und Alaun nennen, zuverlässig nicht, obgleich die Namen bei ihnen vorkommen; ihr Nitron war das Natron, neben welchem ihnen die Potasche bekannt war, deren Wirkung sie auch durch Zusatz von gebranntem Kalk zu steigern wussten; ob sie den Salmiak schon kannten, ist sehr zweifelhaft. Ebenso beschäftigten sie sich auch mit Bereitung des Glases und wussten demselben durch Zusatz metallischer Substanzen verschiedene Farben zu geben.

In Hinsicht derjenigen Substanzen, die in das Gebiet der organischen Chemie gehören, waren die Kenntnisse der Alten noch beschränkter.

Digitized by Google

Den Essig hatten sie nur in dem unreinen und sehr verdünnten Zustande. Seife war zwar den Römern bekannt, auch ihre Bestandtheile im Allgemeinen, aber sie wurde doch wenig bei ihnen bereitet, sondern hauptsächlich aus Germanien nach Italien eingeführt; sie wussten aber nicht, wodurch sich harte und weiche Seife unterscheidet. Aus Fetten wurde mit Bleioxyd ein unserm Bleipflaster ganz entsprechendes Präparat bereitet. Des Zuckers thut Dioskorides Erwähnung. Die Stärkebereitung wurde zu Plinius's Zeiten schon im Grossen betrieben. Geistige Getränke waren wohl bekannt, aber nicht der Weingeist im reinen brennbaren Zustande. Von organischen Farben waren der Saft der Purpurschnecke und der Indigo in Gebrauch; auch wusste man die Farbstoffe an Erden zu binden, also Lackfarben darzustellen. Beizmittel scheinen bei den Römern nicht bekannt gewesen zu sein, indessen deuten einige Aussagen darauf hin, dass diese Kunst in Aegypten gekannt, aber geheim gehalten gewesen sei. Ueber die adstringirenden Stoffe und über den Prozess bei der Zubereitung des Leders findet sich keine Beschreibung bei den Schriftstellern jener Zeit.

Für die nächstfolgenden Jahrhunderte haben wir kein Werk, welches mit gleicher Vollständigkeit einen Ueberblick über die chemischen Kenntnisse gewährt, wie dies die Naturgeschichte des Plinius für das erste Jahrhundert n. Chr. thut. Für das zweite Jahrh. liefert wenigstens einige Anhaltepunkte der bekannte Arzt Claudius Galenus, geb. 121 n. Chr. zu Pergamos in Kleinasien, in Aegypten zum Arzte gebildet. Seine medicinische Theorie ist auch für die Chemie von Wichtigkeit, indem sie von einer andern medicinischen Theorie später bekämpft worden ist, welche auf die Gestaltung der Chemie den grössten Einfluss geäussert hat. Aus diesem Grunde sollen hier die Meinungen Galen's kurz angeführt werden. Sie stützen sich auf die Lehre des Aristoteles von den vier Elementen, und zwar erscheinen dieselben hier geradezu als Qualitäten. Nach Galen giebt es vier Grade der Qualität. Der Zustand, die Gesundheit oder Krankheit, wird bestimmt durch die Mischung und Form der Elemente; sind diese in dem Körper abnorm, ist der Körper zu stark erhitzt, erkältet, gefeuchtet oder getrocknet, so muss durch Arzeneimittel dem entgegengewirkt werden. Wie dies aber erreicht werden soll, ist nicht angegeben, denn wir finden keine Andeutung über die chemischen Eigenschaften der Körper, chemische Wirkung der Arzeneimittel, oder sonstige chemische Thatsachen.

Wenn, wie vorhin erwähnt, vom Ende des ersten bis zu dem vierten Jahrhundert unserer Zeitrechnung uns alle Nachrichten über die Entwickelung der chemischen Kenntnisse fehlen, so tritt jetzt die Chemie in ein neues Stadium, in das der Alchemie, und von dieser Zeit an stehen uns wieder Nachrichten zu Gebote. Dieses neue Zeitalter, nämlich das der Alchemie, erstreckt sich von der Mitte des 4. Jahrhunderts bis etwa zu dem ersten Viertel des 16., von der ersten Aeusserung

Digitized by Google

alchemistischer Ansichten bis zur Aufstellung der medicinisch-chemischen Ansichten von PARACELSUS. Es erhalten sich zwar noch später alchemistische Bestrebungen, aber sie charakterisiren nicht mehr den Zustand der Chemie.

Zuerst bei griechischen Schriftstellern des 4. Jahrhunderts erscheint der Begriff der Metallverwandlung gelegentlich erwähnt, nicht als neu, nicht als ihrem Vaterlande angehörig, sondern als ein bekannter. Wie er entstanden, darüber fehlen genaue Nachrichten. Bei DIOSKORIDES und PLINIUS im ersten Jahrh. n. Chr. finden wir keine einzige Aeusserung, die darauf schliessen lässt, dass alchemistische Unternehmungen bekannt gewesen seien, es kann daher frühestens im 2. oder 3. Jahrh. der Begriff der Metallverwandlung aufgekommen sein. Die Griechen sind es, die ihn zuerst ausgesprochen haben. Wenn man indessen erwägt, dass Aegypten vom Ende des 4. Jahrh. ab sich als den Centralpunkt der Alchemie erweist, wenn man den Zusammenhang berücksichtigt, in welchem die Alchemie mit andern Künsten stand, die früher als Mysterien in den ägyptischen Tempeln betrieben wurden, so erscheint die Ansicht gerechtfertigt, dass die Alchemie nicht bei den Griechen entstanden, sondern nur von ihnen zuerst, und zwar als etwas ihnen von den Aegyptern Ueberkommenes, ausgesprochen worden sei. Von den ältesten Alchemisten wird der Ursprung der Alchemie weit über die Grenzen aller historischen Kenntniss hinausgesetzt und zu den Geheimnissen gezählt, die nur durch übernatürliche Mittheilungen den Menschen bekannt werden konnten. Später vereinigten sich die Alchemisten dahin, aus Aegypten den Ursprung ihrer Kunst herzuleiten, und als ihren ersten Vorgänger erkennen sie einstimmig einen HERMES TRISMEGISTOS an. Es lässt sich indessen durchaus nicht eine nur irgend haltbare Ansicht über die Existenz dieses HERMES aufstellen, indem bei Keinem der Alten von einem HERMES als einer mit Chemie beschäftigten Person die Rede ist. Erst im 3. u. 4. Jahrh. n. Chr. kommt der HERMES TRISMEGISTOS als eine solche Person vor, die dann auch von den späteren Lateinern als MERCURIUS bezeichnet wird. Einige wollen auch unter HERMES einen König THOT oder THEUTH verstanden haben, dessen Zeit um 2700 v. Chr. gesetzt wird, noch Andere einen ägyptischen König SIPHOAS, um 1900 v. Chr. Von dieser Ableitung des Ursprungs erhielt dann auch die Alchemie den Namen: hermetische oder ägyptische Kunst, auch wird sie ganz allgemein als Philosophie bezeichnet, und diejenigen, die sich mit ihr beschäftigten, hiessen im Allgemeinen Alchemisten, Philosophen, von denen man noch diejenigen, welche das Geheimniss der Metallveredlung wirklich zu erforschen gewusst hatten, Adepten (von *adipisci*, erlangen) nannte.

Wenn im 4. Jahrh. nur gelegentlich der alchemistischen Bemühungen erwähnt wird, so sind aus dem 5. Jahrh. schon Schriften vorhanden, welchen das Datum ihres Ursprungs nicht abzustreiten ist und die

Digitized by Google

zu ihrem hauptsächlichsten Gegenstande die Metallveredlung haben. Diese Schriften, in griechischer Sprache geschrieben, gehören meist Schriftstellern an, die in Aegypten lebten, oder mit diesem Lande, namentlich der berühmten Hochschule in Alexandrien, in Verbindung standen, und diese muss bis um die Mitte des 7. Jahrh. als der Mittelpunkt der alchemistischen Bestrebungen angesehen werden. Dies führt uns denn wieder nach Aegypten.

Aegypten war, als nach dem Tode Alexander's d. Gr. das übergrosse Reich desselben in mehrere Reiche zerfiel, unter die Herrschaft der Ptolomäer gekommen, welche jedoch selbst Pfleger und Beförderer der Wissenschaften waren und die später so berühmt gewordene Alexandrinische Bibliothek gründeten. Gegen Anfang des 7. Jahrh. wurde jedoch Aegypten, damals eine römische Provinz, von den Arabern erobert, welche, den Künsten und Wissenschaften fremd, den Denkmälern und Erzeugnissen derselben wenig Schonung bewiesen, so dass auch die bis auf 700000 Bände angewachsene Alexandrinische Bibliothek zur Heizung der Badstuben verwendet worden sein soll, weil der Khalif Omar die Entscheidung gegeben habe, dass die Bücher, da dieselben entweder das enthielten, was im Koran stehe, in welchem Falle sie überflüssig, oder wenn etwas Anderes in ihnen stehe, wo sie gottlos seien, jedenfalls verbrannt werden müssten. Nach Cuvier ist jedoch diese Bibliothek, schon ehe Aegypten völlig unter die Herrschaft der Römer gekommen, ein Raub der Flammen geworden. Caesar nämlich, von den Einwohnern Alexandriens feindlich angegriffen, habe ihre Flotte in Brand gesteckt, wobei das Feuer sich den Häusern am Hafen und dann auch dem Bibliothekgebäude mitgetheilt habe. Es ist sonderbar, sagt Cuvier, dass Caesar, wo er von dem Brande der Flotte spricht, mit keinem Worte des Brandes der Bibliothek Erwähnung thut, und dass Plutarch, der 200 Jahre später (100 Jahre n. Chr.) lebte, der erste Schriftsteller ist, welcher diesen Umstand anführt. Es scheine indessen nicht Alles verloren gegangen zu sein und die Bibliothek habe wahrscheinlich aus zwei getrennten Gebäuden bestanden, von denen nur eins verbrannte.

Aegypten war unausgesetzt die Pflanzschule der Wissenschaften geblieben, und wenn uns auch für die ersten Jahrhunderte der christlichen Zeitrechnung genauere Nachrichten über die Fortschritte in den Wissenschaften fehlen, so sehen wir doch mit dem 4. Jahrh. n. Chr. durch das Bestreben, Gold und Silber zu machen, gleichsam die Nöthigung herbeigeführt, ihre Beobachtungen und praktischen Erfahrungen zu einem Ganzen zusammenzufassen, für welches nun erst, wie es scheint, der Name Chemie gefunden wird, der dann durch Vorsetzung der Partikel Al in Alchemie umgewandelt wurde, um dadurch vorzugsweise die Kunst der Metallveredlung zu bezeichnen. Der älteste Schriftsteller, bei welchem sich der Name Chemie oder Alchemie findet,

Digitized by Google

ist Firmicus, der unter der Regierung Constantin's d. Gr. und seiner Söhne lebte (um 340 n. Chr.), wobei er aber schon als bekannt voraussetzt, was man unter Chemie verstehe, denn er giebt keine Erläuterung darüber. Nach Zosimus (um 400) wurde die ganze geheime Wissenschaft, welche den Menschen durch Mittheilung höherer Wesen zukam, worunter auch die Kunst, Gold und Silber zu machen, *χήμα* oder *χημία* genannt, d. h. die Kunst des Landes *χημία*.

Als etwas besonders Bemerkenswerthes aus jener Zeitepoche ist nur die Destillation anzuführen. Es finden sich nämlich erst bei den Alexandrinern des 4. Jahrh. Apparate zur Verdichtung der Dämpfe, Destillations-Apparate, aus 2 Gefässen bestehend, eins zum Verdampfen, das andere zum Condensiren, beschrieben, indem bis dahin nur Sublimationen gebräuchlich waren. Synesius und Zosimus beschreiben Destillations-Apparate, welche den heutigen sehr ähnlich sind. Auf einem Glaskolben oder einem topfähnlichen Gefässe ruht ein Helm, von welchem aus eine oder mehrere Röhren in Recipienten ausmünden. Helm und Blase waren damals immer getrennt. Derselben Geräthschaften haben die Araber und später die Abendländer sich bedient, und erst die Letzteren fingen an, Blase und Helm in einem Stücke zu machen, aus dem ältern Destillir-Apparate die Retorte zu construiren. Dies zeigt schon der Name an, der lateinischen Ursprungs ist; *retorta sc. ampulla*, ein (über den Hals) umgebogener Kolben.

Die Eroberer Aegyptens, die Araber, welche sich im Anfange den Künsten und Wissenschaften, die damals in diesem Lande blühten, sehr wenig geneigt gezeigt hatten, nahmen bald eine andere Stellung ein und wurden aus Verfolgern die eifrigsten Beförderer der Wissenschaften. Aron Raschid, ein Zeitgenosse Karl's d. Gr., pflegte den Umgang mit Gelehrten, und besonders ist der Sohn desselben, Abdalla Almamon, durch seinen Eifer für Künste und Wissenschaften berühmt geworden. Es wurden Schulen und Bibliotheken angelegt, und bereits am Ende des 8. Jahrh. blühte die berühmte Akademie zu Bagdad. So sehen wir jetzt von der Mitte des 8. Jahrh. ab die Araber vorzugsweise mit Chemie und der sich allmählig ausbildenden Pharmazie beschäftigt, und mehrere zum Theil noch gebräuchliche Benennungen, wie Alkohol, Naphtha, Roob, Looch, Julep, Trochisci Alhandal, lassen ihren arabischen Ursprung erkennen. Diese chemischen Beschäftigungen werden ganz in der Art fortgesetzt, wie sie dieselben von den Aegyptern überkommen hatten, sie werden beherrscht durch die Aufgabe der Metallverwandlung, und diese Chemie gelangte von ihnen wieder zu den Spaniern, Franzosen, Deutschen und Engländern, als die Araber 711 in Spanien festen Fuss gefasst hatten. Zweck aller chemischen Arbeiten ist, Mittel zu finden, wodurch unedle Metalle verwandelt werden, auf chemischem Wege ein Präparat, den Stein der Weisen, darzustellen, welches in seiner höchsten Vollkommenheit jedes unedle Metall

Digitized by Google

beim Schmelzen in Gold, im niedern Zustande der Vollkommenheit aber in Silber verwandelt, welches aber auch als Arzeneimittel gebraucht alle Krankheiten heilt, den Körper verjüngt und das Leben verlängert.

Alle Chemiker dieses Zeitalters sind beschäftigt, die Darstellung dieses Präparats ausfindig zu machen, dessen Möglichkeit im 8. Jahrh. nur besprochen wird, von dem aber die späteren Alchemisten aus eigener Erfahrung sprachen, auch Eigenschaften und Wirkungen mit grosser Zuversicht angaben. Die Möglichkeit, dieses Problem zu lösen, beruht auf der Zusammensetzung der Metalle. Wie man hierauf und auf die Umwandlung der Metalle gekommen, lässt sich nicht genau angeben, wahrscheinlich durch die gelungene Hervorbringung von gold- und silberfarbigen Metallgemischen, nämlich des Kupfers mit Zink (Galmei) und mit Arsen. Man sah nämlich die Metalle als zusammengesetzt an aus Sulphur und Mercurius. Dies sind jedoch nicht die für sich darstellbaren Substanzen Schwefel und Quecksilber, sondern sie haben ganz andere Eigenschaften. Mit Mercurius scheinen die Alchemisten den Begriff des Unzersetzbaren verbunden, ihn als die Ursache des Metallglanzes, der Dehnbarkeit, überhaupt der Metallicität, angesehen zu haben. Sulphur war ihnen dagegen der Begriff der Zersetzbarkeit, der Veränderlichkeit. Diese Begriffe waren ohne Zweifel von dem Verhalten des Quecksilbers und des Schwefels in der Hitze hergenommen. Beide Substanzen finden sich, so nahm man an, in den verschiedenen Metallen in verschiedenen Mengenverhältnissen, in verschiedenen Graden der Reinheit und des Fixirtseins. Letzterer Begriff ist nicht klar entwickelt. Je nach dem Grade der Fixirung des Quecksilbers und des Schwefels in den verschiedenen Metallen ist ihre Schmelzbarkeit verschieden. Die Farbe des Metalls wird von dem darin enthaltenen Schwefel abhängig betrachtet. Bei Geber, dem berühmtesten chemischen Schriftsteller unter den Arabern im 8. Jahrh., finden wir in seinem bis zu uns gekommenen Werke, der *summa perfectionis*, die lange vor ihm bekannt gewesenen Vorstellungen scharf ausgedrückt zusammengefasst. Bei ihm ist z. B. das Gold eine Zusammensetzung von sehr viel Mercurius und wenig Sulphur, beide im Zustande der grössten Reinheit und der stärksten Fixirung; im Zinn ist mehr Sulphur, unrein, wenig fixirt, mit unreinem und nur theilweise fixirtem Mercurius. Um nun diese Unvollkommenheiten in den Metallen zu heben und sie immer mehr und mehr zu veredeln, kommen verschiedene Operationen in Anwendung, und diese sind: die Calcination, die Sublimation, die Decantation, die Auflösung, die Destillation, die Gerinnung, die Fixation und die Zeugung. Die behufs der Reinigung und der Fixation des Mercurius und Sulphur anzuwendenden Mittel sind: die Salze, die Alaune, die Vitriole, das Glas, der Borax, der stärkste Essig und das Feuer. Der Erfolg aber wird bedingt durch eine Medicin der dritten Ordnung, von der er sagt: *Est autem hujus tertii ordinis medicina duplex, scilicet solaris et lunaris,*

Digitized by Google

et tamen essentia una, wonach sie also die Metalle, je nach den Umständen, in Gold oder in Silber zu verwandeln im Stande ist. Musste nun auch dieses Streben, den Stein der Weisen darzustellen, erfolglos bleiben, so gab es doch Veranlassung zu eifrigem, chemischem Forschen und zu einer grossen Menge von Entdeckungen.

Dem Stein der Weisen wird aber schon frühe, jedoch nicht vor dem 8. Jahrh., ausser der Kraft der Metallveredelung, vielleicht aus einem auf wörtlicher Auffassung bildlicher Redensarten *(medicina, essentia)* beruhenden Missverständniss, auch die zugeschrieben, alle Krankheiten zu heilen; er gilt für eine Universalarzenei. Vom 8. Jahrh. an heissen die unedeln Metalle Kranke, welche man durch die Medicin der dritten Ordnung heilen, d. h. in edle verwandeln will. Diese figürlichen Redensarten werden im 13. Jahrh. ganz wörtlich genommen und weiter ausgeführt. Bei den ersten Alchemisten mag der Glaube an diese Wirkung von dem innerlichen Gebrauche des Steins der Weisen eine Stütze in den Erscheinungen gefunden haben, welche einige damals bekannt werdende Substanzen, wie der Weingeist, auf den menschlichen Organismus ausüben (*est laetificans et in juventute conservans*, nach Geber). Später traten die abentheuerlichsten Behauptungen über die dem Stein der Weisen zukommende Kraft der Lebensverlängerung auf, und noch im 18. Jahrh. fanden solche Erzählungen von künstlicher Erlangung eines hohen Alters unter den Rosenkreuzern willige Gläubige; so wollte z. B. der angebliche Graf. St. Germain, welcher von 1770 bis 1795 von sich reden machte, durch den Gebrauch der Universalarzenei über 350 Jahre alt geworden sein.

Unter Geber's Nachfolgern erreicht Keiner mehr die grosse Bedeutsamkeit, wie jener; es sind Aerzte, die sich nebenbei mit Alchemie beschäftigen. Rhazes, 932 als Arzt in Bagdad gestorben, soll zwölf Bücher über Alchemie geschrieben haben und für die medicinische Anwendung chemischer Präparate besonders thätig gewesen sein. Höher geschätzt bei den Alchemisten ist Avicenna, 978 in der Bucharei geboren. Er war der Verfasser des fünf Jahrhunderte lang als höchste Autorität geltenden medicinischen Werkes, welches, in der lateinischen Uebersetzung unter dem Titel *Canon medicinae* bekannt, die Galenischen Ansichten zur alleinigen Richtschnur der Aerzte dieses Zeitalters machte. Auch verschiedene chemische Schriften, im 16. Jahrh. in lateinischer Sprache gedruckt, tragen seinen Namen. Avenzoar im 11. Jahrh. hat für die Bereitung einzelner Arzeneien Anleitung gegeben. Albukases, in Zahara bei Cordova geboren und in letzterer Stadt 1122 gestorben, und Averrhoes, gleichfalls aus dem Anfange des 12. Jahrh., standen als Aerzte und Alchemisten in grossem Ansehen.

Nach der Mitte des 12. Jahrh. kennen wir keinen arabischen Alchemisten mehr von grosser Bedeutung, und mit dem 13. Jahrh. hört die Reihenfolge der arabischen Schriftsteller über Alchemie ganz auf,

Digitized by Google

sowie denn überhaupt die wissenschaftliche Bedeutsamkeit dieses Volkes rasch abnimmt. Mit der Eroberung Bagdads, 1258, durch die Mongolen hört die arabische Herrschaft in Asien und jede wissenschaftliche Richtung der Araber in diesen Ländern gleichzeitig ganz auf. In Spanien erhielt sich der blühende Zustand etwas länger, aber auch hier trat Verfall ein, als 1038 das spanische Khalifat in mehrere kleine selbstständige Reiche sich auflöste, welche nun immer heftiger von den benachbarten christlichen Staaten bedrängt wurden. Nach 1200 haben auch hier die Araber für die Wissenschaften überhaupt, und namentlich für die Chemie, keine Bedeutung mehr. Sie hatten aber schon früher ihre geistige Richtung andern Völkern mitgetheilt, so dass nun von dem christlichen Theile Spaniens, von Frankreich, England, Italien und Deutschland die Bestrebungen der Araber weiter entwickelt werden und wir nun zu diesen Ländern übergehen müssen, um die Geschichte der Chemie weiter zu verfolgen.

Europa, zuerst von herumziehenden wilden Völkern überschwemmt, dann unter dem geistigen Drucke der entwürdigten Christuslehre darniederliegend, war aller Kunst und Wissenschaft entfremdet, und nur in den Klöstern hatten sich noch einige spärliche Kenntnisse erhalten, so dass selbst die Kunst des Schreibens eine seltene war und die geistliche Kunst genannt wurde. Erst als die im Jahre 711 in Spanien gelandeten Araber sich den Europäern aufdrängten und selbst die Pyrenäen überschreitend in Frankreich vordrangen, noch bei weitem mehr aber, als durch die Kreuzzüge, gegen Ende des 11. Jahrh., die Berührungen zwischen Arabern und Europäern vermehrt, hierdurch aber auch zugleich ein Aufschwung der Geister in Europa herbeigeführt wurde, um den durch die Kreuzzüge selbst veranlassten Bedürfnissen abzuhelfen, erst da kamen Künste und Wissenschaften allmählig wieder in Aufnahme. Die Klöster blieben aber noch längere Zeit hindurch die einzigen Zufluchtsorte der Wissenschaften, Geistliche also ihre Bewahrer und Beförderer. Daher waren es denn auch meistens Geistliche, welche die Chemie in der Weise, wie sie dieselbe von den Arabern überkommen hatten, d. h. Alchemie, betrieben, womit sie jedoch zum Theil auch medicinische Kenntnisse verbanden. Wie die ersten Keime der Alchemie sich wahrscheinlich unter der geheimnissvollen Pflege der ägyptischen Priester entwickelt hatten, so blieb auch unter den christlichen Völkern der geistliche Stand vorzugsweise der Beschäftigung mit der hermetischen Kunst zugethan. Von Haimo im 9. Jahrh. (gest. 853) bis Basilius Valentinus im 15. Jahrh. existirt fast kein bedeutender Alchemist, der nicht auch die priesterliche Weihe gehabt hätte. Indessen verschafften die lockenden Eigenschaften, welche dem Stein der Weisen beigelegt wurden, der Alchemie nach und nach in allen Ständen Anhänger, und im 14. Jahrh. griff das alchemistische Treiben in allen Klassen so sehr um sich, die damit verbundenen Betrügereien wurden so zahlreich, dass

Digitized by Google

nicht nur von den weltlichen Mächten Edicte zur Unterdrückung erlassen, sondern auch durch eine päpstliche Bulle die Betreibung der Alchemie verboten wurde. Dies hatte jedoch nur geringen Erfolg, weil nun die Alchemie bei vielen Herrschern selbst Aufnahme fand. Die Zahl der Alchemisten nahm auch im 15. Jahrh. noch immer zu; zu den Geistlichen gesellten sich Liebhaber der Wissenschaft, Aerzte und andere Fachgelehrte, auch Männer der Industrie, selbst Fürsten traten nicht blos als Beschützer, sondern als thätige Laboranten auf, sammelten die Alchemisten um sich und überhäuften sie oft mit Gütern und Ehren, so dass diese auf die Fürsten übergegangene Sucht, Gold zu machen, nicht selten zu einer harten Plage für das Land wurde. Im Anfange des 17. Jahrh. kommen Vereinigungen der Alchemisten vor, um sich über die Fortschritte in ihren Untersuchungen und Arbeiten zu unterhalten und zu belehren, und selbst Leibnitz gehörte der alchemistischen Gesellschaft in Nürnberg an und war in den Jahren 1666 und 67 Secretair des Vereins.

Die alchemistischen Industrieritter liessen sich, wie dies nicht anders sein konnte, vielfache Betrügereien zu Schulden kommen, wofür sie dann oft von harten Strafen betroffen wurden, und zwar um so mehr, als oft die Fürsten selbst die Betrogenen waren, so dass die Strafe bisweilen in Grausamkeit ausartete, z. B. bei der Alchemistin Anna Maria Ziegler, die 1575 auf Befehl des Herzogs von Braunschweig-Lüneburg in einem eisernen Stuhle verbrannt wurde. Gewöhnlicher bestand die Strafe darin, dass die Alchemisten in einem mit Flittergold beklebten Kleide an einem ebenso vergoldeten Galgen aufgehängt wurden. Dennoch wurde durch die vielfachen Beispiele von Betrügereien der Glaube an die Goldmacherkunst keineswegs erschüttert, und dies hatte die Folge, dass diejenigen Alchemisten, die nicht unmittelbar auf Betrug ertappt wurden, als Adepten galten, bei denen man Gefängniss und Tortur anwandte, um von ihnen das Geheimniss von der Bereitung des Steins der Weisen zu erpressen. Zu solchen gefangenen Adepten gehörte auch der Apothekerlehrling Böttticher, der zwar nicht Gold, aber nach vieljähriger Gefangenschaft Porzellan machen lehrte, hierauf seine Freiheit erhielt und als Director der Porzellanmanufactur zu Dresden 1719 starb. Die Privat-Alchemisten starben meist in Armuth, und es passt auf sie sehr gut der damals übliche Wahlspruch: *propter lapidem bona mea dilapidavi.*

Die vorhin gebrauchte Benennung Adepten, von *adipisci,* erlangen, galt von denjenigen Alchemisten, welche glücklich das Ziel ihres Strebens erreicht hatten. Man konnte aber, nach der damaligen Meinung, zu dem Stein der Weisen auf zwei Wegen gelangen, entweder nämlich durch eigene selbstständige Forschung, deren Erfolg jedoch nicht von dem Forscher allein abhing, weil Keiner zu dem Ziele gelangen kann, der nicht dazu prädestinirt, von Gott besonders begnadigt ist, oder

Digitized by Google

durch Belehrung von einem Andern, worauf sich aber auch nicht mit Sicherheit rechnen liess, in so fern offene Mittheilung des Geheimnisses an solche, die der Gnade Gottes ermangelten, für sündhaft galt. Es konnten daher nur versteckte Andeutungen gegeben werden, die zugleich vortrefflich geeignet waren, die eigene Unwissenheit hinter hochtrabenden Worten zu verstecken, woraus es sich denn hinreichend erklärt, dass die meisten Schriftsteller jener Zeit fast völlig unverständlich sind. Im Widerstreite mit diesem Scheine der Frömmigkeit bei den alchemistischen Arbeiten, die meistens mit Gebeten eingeleitet wurden, nahm man indessen auch seine Zuflucht zur Astrologie, d. i. Kenntniss von dem Einflusse der Gestirne, ferner zu cabbalistischen und magischen Mitteln, selbst zur Anrufung böser Geister. Einige Alchemisten hatten die Dämonen in ihrer Gewalt, wovon Beispiele weiter unten, und führten sie gefangen mit sich herum, wie z. B. Bragadino zwei schwarze Bullenbeisser, die, als ihr Herr 1590 zu München gehängt wurde, gleichfalls nach Urtheil und Recht unter dem Galgen erschossen wurden. Der böse Geist, der dem Adepten Borri bei seinen alchemistischen Operationen guten Rath ertheilte, hörte nur, von seinem Herrn beschworen, auf den Namen *homunculus*, war aber an das Laboratorium gebannt, welches sich Borri vor Kopenhagen erbaut hatte. Als daher Friedrich III, König von Dänemark, diese Anstalt mehr in seiner Nähe haben wollte, musste das ganze Laboratoriumsgebäude durch Maschinen über den Wall gehoben werden. So hatte sich die Cabbala der Juden, d. i. die Wissenschaft verborgener Dinge, fortgepflanzt und die Meinung erzeugt, dass man zu der Bereitung des Steins der Weisen und der Universalarzenei nur durch Benutzung dämonischer Kräfte, nur mit Hülfe der Zauberei gelangen könne. So zogen sich die Alchemisten den Ruf zu, Magier zu sein, den sie zum Theil auch absichtlich begünstigten, wodurch sie sich aber später auch mancherlei Verfolgungen zuzogen, so dass Gefängniss und Scheiterhaufen diejenigen bedrohte, welche durch Anleitung, neue und auffallende Erscheinungen zu bewirken, sich als Bundesgenossen des bösen Geistes bekannten. Diese Neigung zum Wunderglauben, zur Mystik, wurde durch die alchemistische Gesellschaft der Rosenkreuzer noch mehr befördert, deren Treiben sich bis über die Mitte des 18. Jahrh. erstreckt hat. Doch haben alle dergleichen Verirrungen allmählig der bessern Einsicht weichen müssen, und eine Rückkehr zur alten Finsterniss ist durch die nach und nach in allen Ländern Europa's errichteten Lehranstalten, Universitäten und Akademieen unmöglich gemacht worden, welche die Pflege und weitere Fortbildung der freien Wissenschaften übernommen haben.

Was die pharmaceutische Chemie betrifft, so hat sich diese zuerst bei den Arabern mehr entwickelt und unter dem Khalif Almansur, gegen Ende des 8. Jahrh., ist die erste öffentliche Apotheke in Bagdad

Digitized by Google

errichtet worden. Bald erschienen nun auch, um in diesen Anstalten die Bereitung der Arzeneien zu regeln, Anleitungen, welche die Stelle unserer heutigen Pharmakopöen vertraten. Von den Arabern trugen sich mit ihren chemischen und medicinischen Kenntnissen auch ihre pharmaceutischen auf die Europäer über, zugleich auch die Einrichtung der Apothehen. In das südliche Italien verpflanzte sich am frühesten die Medicinalverfassung der Araber, und zu den ersten medicinischen Schulen gehörten die von Salerno und Monte Cassino, ursprünglich Benedictinerklöster, welche ihrer Lage und Bestimmung nach die vorzüglichsten Zufluchtsörter für die kranken und verwundeten Kreuzfahrer waren. Die erste europäische Pharmakopöe ist das Antidotarium von Nikolaus von Alexandrien, Vorsteher der Schule von Salerno im 12. Jahrh. Die in Gebrauch gezogenen Medicamente, sowie die Art ihrer Zubereitung waren ganz die der Araber. Die Destillation wurde ein nothwendiges Hülfsmittel der Pharmacie und destillirte Wässer fanden vermehrte arzeneiliche Anwendung. Schon im 12. Jahrh. erhielt das Apothekerwesen eine geregeltere Form durch gesetzliche Vorschriften, welche König Roger von Neapel in Bezug hierauf erliess, denen noch genauere Bestimmungen im Jahr 1233 von Kaiser Friedrich II. für seine Königreiche Neapel und Sicilien folgten. Den Aerzten wurde das Dispensiren von Arzeneimitteln untersagt, die Apotheker aber auf gewissenhafte Befolgung der gesetzlichen Vorschriften für die Arzeneibereitung verpflichtet, auch der Gewinn geregelt, den der Apotheker beim Verkauf der Arzeneien nehmen könne. Bis gegen Ende des 15. Jahrh. bestanden aber die Verrichtungen des Apothekers meistens nur in der mechanischen Zubereitung der aus Italien bezogenen Arzeneien; wissenschaftliche Pharmaceuten gab es damals noch nicht. Erst gegen Ende des 15. Jahrh. drang Basilius Valentinus auf Einführung chemischer Präparate als Heilmittel, und forderte chemisches Wissen von den Apothekern. Die vorzüglichsten von ihm vorgeschlagenen Heilmittel waren Spiessglanz- und Quecksilber-Präparate; indessen wurden dieselben von den Aerzten als giftige Substanzen verworfen. Erst durch Paracelsus wurde die Einführung dieser Präparate durchgesetzt; dieselben wurden von seinen Anhängern selbst zubereitet, und hier entwickelte sich der Missbrauch der Geheimmittel, den weder die allgemeinere vorgeschrittene geistige Bildung, noch die zum Bessern entwickelte Medicinalverfassung bis jetzt hat völlig aufheben können.

Nachdem wir nun einen allgemeinen Ueberblick über die Entwickelung der Chemie gewonnen haben, ist es nöthig, etwas näher auf das Specielle einzugehen und diejenigen Männer besonders namhaft zu machen, die auf weitere Fortbildung und Umgestaltung der Wissenschaft Einfluss gehabt haben.

An der Spitze dieser Männer steht Roger Baco, ein englischer Franziskanermönch, der erste chemische Schriftsteller Europa's. Seine

Digitized by Google

Werke sind um das Jahr 1230 verfasst. Er vereinigte die mannigfaltigsten Kenntnisse, *doctor mirabilis;* er machte sich um das Studium der Sprachen sehr verdient, war ein vorzüglicher Astronom und machte zuerst auf die Fehler des Julianischen Kalenders aufmerksam. Er war ein ausgezeichneter Optiker und Mechaniker und brachte automatische Kunstwerke zu Stande, die als nicht auf gewöhnlichem Wege zu Stande gebracht angesehen wurden und deren Verfertigung man der Wirkung des Teufels zuschrieb. So ist er im Besitze eines Kopfes von Erz gewesen, den er zu Zeiten um Rath fragte. Als Chemiker handelt er die Kunst zu experimentiren ab und räumt der Erfahrung die höchste Stelle ein, führt jedoch auch an, dass vermittelst der Kunst des Experimentirens es gewissen Chemikern gelungen sei, die Vervielfältigung der edeln Metalle zu bewirken und ein Mittel zu entdecken, ihr Leben für mehrere Jahrhunderte zu verlängern; indessen sagt er nicht, dass er selbst diese Kunst besitze. Von einer ihm bekannten explodirenden Mischung sagt er, dass man mit einer Quantität derselben von der Grösse eines Daumens ein Heer vernichten und eine Stadt zertrümmern könne. Die Folge von seinen alchemistischen Beschäftigungen war, dass er als Zauberer von seinen Klosterbrüdern in Oxford ins Gefängniss geworfen wurde. Zwar erhielt er durch Papst Clemens IV., der ihn hochschätzte, bald seine Freiheit wieder, aber unter dem folgenden Papste Nicolaus III. wurde er von Neuem eingekerkert und erhielt erst nach 10jähriger Gefangenschaft seine Freiheit wieder.

Nicht geringer ist der Ruf eines Magiers, welchen Albert von Bollstaedt, gewöhnlich Albertus Magnus genannt, 1205 in Schwaben geboren, hinterlassen hat. Er war Dominicanermönch und wurde später Erzbischof von Köln. Wie viele Gelehrte jenes Zeitalters war er ein Universalgeist, dessen Studien alle Wissenschaften umfassten, so dass man von ihm sagte, er sei *magnus in magia, major in philosophia, maximus in theologia.* In seinem Werke *de mineralibus et rebus metallicis* theilt er die herrschenden Ansichten über die Natur der Metalle und über die Erzeugung derselben, erklärt aber die Verwandlung für um so schwieriger, je mehr das zu verwandelnde Metall und das darzustellende in ihren Eigenschaften verschieden sind. So lässt sich nach ihm aus dem Silber leichter als aus jedem andern Metalle Gold darstellen, da ersteres sich dem letzteren in seiner Mischung sehr nähert, und man braucht in dem Silber nur Farbe und Schwere zu verändern, um Gold zu erhalten. Hiervon abgesehen bewährt er gute Kenntnisse von den chemischen Eigenschaften der Mineralien, der Metalle und Salze, und fügt, in Folge der häufigen Besuche von Bergwerken und metallurgischen Arbeiten, auch eigene Beobachtungen hinzu. Als Magier wurden ihm alle möglichen Zauberkünste beigemessen. So steht ihm nicht mehr blos ein Kopf von Erz, sondern ein vollständiger Mensch, der Androïdes, zu Gebote, den er in schwierigen Fällen um Rath fragt. Bei

Digitized by Google

einem von ihm mitten im Winter im freien Garten auf einem mehrere Fuss hoch mit Schnee bedeckten Erdboden veranstalteten Mittagsmahle schwindet in dem Augenblicke, als man sich zur Tafel setzt, der Schnee und die Reize des Frühlings umgeben die Gäste, welche aber in dem Augenblicke, wo die Tafel aufgehoben wird, wieder von dem starren Winter verdrängt werden. Dennoch genoss er das damals seltene Glück, sich keinen Verfolgungen ausgesetzt zu sehen, ja er stand sogar im Rufe der strengsten Rechtgläubigkeit, der sich nach seinem Tode bis zu dem der Heiligkeit steigerte.

Arnold von Villanova, geb. 1235, aus dem südlichen Frankreich, als Chemiker zu seiner Zeit nicht minder berühmt als seine beiden Vorgänger, ist im Besitze des Steins der Weisen, theilt auch ein Recept mit, um Gold zu machen, jedoch, wie es üblich und nothwendig war, in unverständlichen Ausdrücken. Er führte mehrere chemische Präparate, wie das *Aurum potabile* und ähnlich gefärbte Flüssigkeiten, in den Heilapparat ein, hob besonders den Nutzen des Destillirens hervor und lehrte einige der wichtigsten dadurch gewonnenen Producte, wie auch die Eigenschaften des Weingeistes kennen. Wegen Astrologie und anstössiger Lehrmeinungen wurde er von dem Erzbischof von Tarent in den Bann gethan und von der Geistlichkeit in ganz Spanien verfolgt. Er flüchtete nach Paris, kam auch hier bald in den Ruf eines Goldmachers, der mit dem Teufel im Bunde stehe, und wurde als Ketzer fortgejagt, worauf er nach Italien floh und nach vielem Umherirren in Sicilien Schutz fand. Bei einem Schiffbruche fand er seinen Tod in den Wellen.

Ein Schüler von Villanova, obgleich in demselben Jahre geboren, war Raymund Lullius, der erleuchtete Doctor, der Erfinder des Athanor und der Universalarzenei. Spanier, auf Majorca geboren, aus einer reichen und edeln Familie entsprossen, verlebte er, wie die übrigen Vornehmen, seine Jugend in Festen und Vergnügungen, bis eine unglückliche Liebe eine völlige Umwandlung in ihm hervorbringt. Er entsagt der Welt, vertheilt seine Güter unter die Armen, um in einem Alter von 30 Jahren in ein Kloster zu gehen. Hier studirt er Theologie, Sprachen, Physik, Chemie und Medicin mit derselben Leidenschaftlichkeit, welche seine Jugendthorheiten bezeichnet hatte. Bald fasst er den Entschluss zu einem Kreuzzuge, durchzieht für dieses Unternehmen fast alle Länder Europa's, setzt sich mit den Fürsten und Grossen in Verbindung, sucht alle berühmten Männer seiner Zeit auf, unterlässt nichts, trotz des geringen Erfolges, was seinem Zwecke — Bekehrung der Völker Algiers und Vernichtung der Sklaverei — förderlich sein könnte. Ein mahomedanischer Sklave, den er, um die Landessprache verstehen zu können, nach Algier mitgenommen hatte, welcher aber seine Bekehrungspläne missbilligte, stiess ihm einen Dolch in die Brust. Lullius entging dem Tode und sein apostolischer Eifer ward dadurch nicht

Digitized by Google

erkaltet. Er durchzog von Neuem einen Theil Europa's, und da dies auch jetzt keinen Erfolg hatte, entschloss er sich nochmals, allein nach Tunis abzugehen. Hier hielt er öffentlich religiöse Versammlungen, wurde jedoch bald ergriffen, ins Gefängniss geworfen, endlich jedoch auf einem Schiffe nach Italien zurückgebracht, wo er sein abentheuerliches Leben von Neuem begann, ohne aufzuhören, zahlreiche Werke über verschiedene Gegenstände zu schreiben. Endlich kehrte er wieder nach Afrika zurück und begann seine Predigten, wurde aber von der erbitterten Bevölkerung mit Steinwürfen verfolgt und todt am Strande liegen gelassen. Sein entseelter Körper, der Sage nach einen Lichtschein verbreitend, wurde von einigen Seeleuten bemerkt und nach seinem Vaterlande zurückgebracht, wo er als ein Heiliger verehrt wurde. Ungeachtet dieses bewegten Lebens hat er gleichzeitig über Physik, Chemie, Medicin und Theologie viel geschrieben. Den Stein der Weisen suchte er auf nassem Wege zu finden und bediente sich häufig des Destillationsprozesses, wobei er die Chemie mit vielen neuen Beobachtungen bereicherte. Bei ihm hauptsächlich findet sich die Grundlage zur Verbindung des kirchlichen Glaubens mit der Arbeit an dem Stein der Weisen, deren Erfolg durch die Reinheit und Inbrünstigkeit des erstern bedingt werde; bei ihm zeigt sich zuerst der frömmelnde Ton, der die Alchemisten der folgenden Jahrhunderte auszeichnet.

In der zunächst folgenden Zeit wurde allein den Stein der Weisen zu suchen fortgefahren, ohne dass der Chemie daraus eine Förderung erwachsen wäre, bis auf Basilius Valentinus, Benedictinermönch in Erfurt. Von dem Stein der Weisen spricht er aus eigener Erfahrung und versichert, das Geheimniss der Bereitung desselben allen seinen Klosterbrüdern mitgetheilt zu haben. Dabei spricht er noch überspannter als Lullius von der geistigen Verfassung, in welcher die Alchemie betrieben werden muss, wenn der Arbeiter auf glücklichen Erfolg rechnen will. Die Beschäftigung mit der Alchemie gehört für ihn zur Ausübung der Religion und die Erlangung des Steins der Weisen ist eine Verherrlichung und Belohnung inniger Frömmigkeit. In seinen chemischen Ansichten erscheint er bald als schwärmender Phantast, bald aber auch als kalter, besonnener Beobachter. Im Allgemeinen schlug er in der Chemie und in der Medicin, welcher er gleichfalls viele Aufmerksamkeit widmete, einen richtigern Weg ein als seine Vorgänger, indem er Beobachtung an Beobachtung reihte und die Erfahrung über die Wirksamkeit der Arzeneimittel, besonders der auf chemischem Wege von ihm dargestellten, und über ihre Anwendbarkeit entscheiden liess. Er hat viele Metalle und ihre Verbindungen kennen gelehrt, am vollständigsten und wichtigsten aber sind seine Erfahrungen über das Spiessglanz und dessen Präparate, niedergelegt in seinem 1414 herausgekommenen *Currus triumphalis antimonii*. Er entdeckte die Salzsäure und lehrte sie

Digitized by Google

aus Kochsalz und Eisenvitriol darstellen. Er ist der letzte Chemiker, dessen Richtung eine ausschliesslich alchemistische ist.

Wir kommen jetzt in ein Zeitalter der Chemie, welches wir das der medicinischen Chemie nennen können. Hauptzweck ist jetzt nicht mehr Verwandlung der Metalle, sondern Verschmelzung der Chemie mit der Medicin, Zurückführung der medicinischen Erscheinungen auf chemische Grundsätze, so dass von Vielen die ganze Heilkunde fast nur als ein Theil der angewandten Chemie, als Iatrochemie, betrachtet wird. Die Chemie wird jetzt fast nur in Verbindung mit der Medicin betrieben, fast alle chemischen Leistungen gehören Medicinern an und haben medicinische Anwendung zum nächsten Zwecke. Der Anstoss ging von einem Manne aus, welcher eigentlich mehr den Aerzten als den Chemikern beizuzählen ist und der zahlreiche Nachfolger aus dem ärztlichen Stande nach sich gezogen hat. Dieser Mann war Philippus Aureolus Theophrastus Paracelsus (Bombastus von Hohenheim), 1493 in der Gegend von Zürich geboren. Auf seinen herumschweifenden Reisen durch fast alle Länder Europa's beschäftigte er sich unter andern auch damit, den Leuten die Nativität zu stellen, aus den Sternen wahrzusagen und auf Verlangen Geister zu citiren. Ohne gerade gelehrte Bildung sich angeeignet zu haben, hatte er doch viele Erfahrung in chemischen Operationen und ebenso einen Schatz von praktischer Arzeneiwissenschaft gesammelt. Da er keinen Anstand nahm, neue Arzeneimittel mit Keckheit anzuwenden und sich über ihre Wirkung zu belehren, so darf es nicht wundern, dass er wirklich im Besitze stark wirkender, oft heilsamer Medicinen war und durch glückliche Curen von Krankheiten, welche die meisten Aerzte damals für unheilbar hielten, einen so grossen Ruf erlangte, dass der Rath von Basel 1526 ihm die Stelle eines Professors der Naturgeschichte und der Medicin übertrug. Paracelsus verwarf alle bis dahin anerkannten Autoritäten und verbrannte die Werke derselben, wie Galen's und Avicenna's, vor den Augen seiner Zuhörer. Er stellte die Ansicht auf, dass der Lebensprozess hauptsächlich als ein chemischer zu betrachten sei. In seinen Werken zeigt sich als Grundzug die tiefste Verachtung aller andern Autoritäten und die dünkelhafteste Selbstüberschätzung. Ausserdem wimmeln sie von barocken Behauptungen, von Sätzen, denen Niemand einen Sinn abgewinnen kann, und von neuen, zum Theil ganz barbarischen Wörtern und Ausdrücken. Anderntheils finden sich darin aber auch so viel neue, später als richtig befundene Wahrnehmungen, so viel geistvolle Ideen, dass man bedauern muss, so viel Talent durch Roheit und Sinnlichkeit geschmälert zu sehen. Er soll sehr dem Trunke ergeben gewesen sein.

Wenn Basilius Valentinus sich auf die ärztliche Anwendung hauptsächlich der Präparate eines Stoffes beschränkte, so gebührt Paracelsus

Digitized by Google

das Verdienst der allgemeineren Einführung von chemischen Präparaten in die Arzeneimittellehre. Er lehrte die innerliche Anwendung von Quecksilber-, mehrern Blei-Präparaten, spiessglanzhaltigen Arzeneien, der Schwefelmilch, des Kupfervitriols und mehrerer Eisenpräparate. Ja, seinem Grundsatze gemäss, dass selbst die gefährlichsten Gifte unter gewissen Umständen als Arzenei wirken können, wandte er sogar das Vitriolöl und den Arsenik an, den letzteren jedoch nur äusserlich. Er ist ferner der Begründer jener Richtung in der medicinischen Chemie, die es für ihre Aufgabe hält, aus den Arzeneistoffen die unwirksamen Substanzen abzusondern und sich allein an die wirksamen zu halten oder ihre Wirksamkeit dadurch zu vermehren. Noch als Anhänger der Lehre des Aristoteles von den vier Elementen bildete er sich eine durch Vereinigung der vier ersteren in ihrer vollkommensten Gestalt entstandene *quinta essentia*, die man selbst oder wenigstens etwas ihr Nahestehendes zu entdecken suchen müsse. So sieht Paracelsus z. B. den Alkohol als die Quintessenz des Weins an. Bei den metallischen Substanzen sei dies freilich nicht angänglich, denn wie sollen wir, sagt Paracelsus, indem er hier das Bild von einem Menschen gebraucht, der sich in seinem Hause verschanzt hat und den wir daher nicht angreifen können, ohne das Haus zu zerstören, wie sollen wir den in den Metallen verborgenen Geist isoliren, ohne Lösungsmittel von zu roher Natur anzuwenden, die ihn verlöschen oder in neuen Hüllen gefangen halten? Aus den Pflanzenstoffen aber lässt sich diese Quintessenz, dieser wirksame Bestandtheil, eher ausziehen, und auf diese Weise wurden Essenzen, Tincturen und Extracte bereitet und als Arcana, Specifica und Elixire ärztlich angewendet, von denen sich das *Elixir proprietatis Paracelsi* bis auf unsere Zeiten im Gebrauche erhalten hat.

Die Ursachen der Krankheiten sind nach Paracelsus meistens von der Art, dass sie auf einer Aenderung der chemischen Mischung im Organismus beruhen. Dies sind aber nur die näheren Ursachen, die entfernteren sind in vielen Fällen die Sterne, durch deren Einfluss die Luft mit Krankheitsstoff inficirt wird, und auch die Constellation der Planeten ist hierauf von Einfluss. Alle Vorgänge im menschlichen Körper sucht Paracelsus zwar auf solche Erscheinungen zurückzuführen, wie sie sich bei chemischen Operationen zeigen, dennoch nahm er auch noch andere Kräfte zu Hülfe, und so bedarf er zur Erklärung des Verdauungsprozesses noch eines besondern geistigen Princips, welches er Archäus nannte. Dieser ist es, welcher im Magen die nahrhaften Theile der Speisen von den unnahrhaften und schädlichen scheidet, die erstern zur Assimilation befähigt, sie in Blut verwandelt und so die Ernährung und Erhaltung des Körpers bedingt. Doch wird die Eigenthümlichkeit der Speisen nicht gänzlich durch den Archäus vernichtet, denn es war Paracelsus nicht entgangen, dass Nahrungsmittel bisweilen dem Harne Eigenschaften ertheilen, welche sie vor dem Genusse besassen.

Digitized by Google

Auch in der praktischen Chemie war PARACELSUS wohl erfahren. Das Bestreben, Gold zu machen, erklärt er zwar für Thorheit, indessen spricht er doch auch von der Verwandlung der Metalle und von unermesslichen Schätzen, die er hinterlassen werde, und noch mehr beschäftigt er sich mit der *Panacea universalis*, d. h. dem Mittel, das Leben ins Unendliche zu verlängern. Die Idee eines allgemeinen Auflösungsmittels, Alkahest genannt *(Alcali est?)*, dessen Vorhandensein PARACELSUS nur angedeutet hat, ist erst von seinen Anhängern, namentlich von HELMONT, weiter entwickelt, jedoch nichts Belehrendes darüber hinterlassen worden.

PARACELSUS gab sein Amt bei der Hochschule in Basel in Folge eines Rechtsstreites auf, indem er, als berühmter Arzt zu einem erkrankten Domherrn berufen, für den Fall der glücklichen Genesung für sich eine reichliche Belohnung stipulirt hatte, die ihm aber verweigert wurde, weil die Genesung in ganz kurzer Zeit durch zwei Opiumpillen bewirkt worden war. Nach der ihm ungünstigen richterlichen Entscheidung gerieth er mit der Obrigkeit in Händel, in deren Folge er sich genöthigt sah, das Land zu verlassen. Ohne Hülfsmittel irrte er jetzt einige Jahre umher und beschloss sein unstätes Leben 1541, also in einem Alter von 48 Jahren, im Hospital zu St. Stephan in Salzburg.

Einer der vorzüglichsten und gelehrtesten Anhänger der iatrochemischen Ansichten ist VAN HELMONT, indem er nicht die rohen Meinungen PARACELSUS's als richtig annimmt, sondern mehr geläuterte und auf eigene Erfahrungen gestützte Ansichten aufstellte. Er richtete seine Aufmerksamkeit auf die chemische Beschaffenheit der Flüssigkeiten im menschlichen Körper, d. h. auf die saure oder alkalische Reaction derselben. Die Säure, welche im Magen zuerst die Verdauung der Speisen einleitet, fehlt auch im gesunden Zustande nicht; ihr Uebertreten in die übrigen Organe wird durch die Alkalität der im Duodenum hinzutretenden Galle verhindert. Nur im kranken Zustande kann die Säure so überhand nehmen, dass ihre Neutralisation durch die Galle nicht mehr möglich ist und dann verschiedene Krankheiten hervorbringt, deren Gegenmittel laugensalzhaltige sind. Doch nimmt auch er bei der Verdauung noch den Archäus an.

GLAUBER, 1604 zu Karlsstadt in Franken geboren, glaubte zwar noch an die Alchemie in ihrem ganzen Umfange, doch scheint er selbst nicht mehr sehr thätig an der Aufsuchung des Steins der Weisen gearbeitet zu haben. Ihm verdanken wir mehrere bemerkenswerthe Entdeckungen in der praktischen Chemie, mehr als irgend einem Andern seiner Zeit. Indem er zuerst statt des Eisenvitriols die Schwefelsäure selbst zur Bereitung der Salzsäure und Salpetersäure anwandte, erhielt er zugleich die schwefelsauren Salze dieser Alkalien. Das schwefelsaure Natron nannte er wegen seiner grossen medicinischen Wirksamkeit *sal mirabile*. Die Zahl seiner Schriften beläuft sich auf 40. FRANZ

Digitized by Google

DE LA BOE SYLVIUS kann als der Repräsentant der medicinischen Chemie zur Zeit ihres Höhepunkts betrachtet werden, denn in dem von ihm aufgestellten Lehrgebäude war die Chemie auf den Einfluss gegründet, den sie auf die Medicin ausübt. Athmen und Verbrennen erklärt er für analoge Erscheinungen. Zu den ausgezeichneteren Chemikern jener Zeit gehören ferner CASSIUS und AGRICOLA, Letzterer Verfasser des ältesten Werkes über Metallurgie, welches man kennt, ganz besonders aber NICOLAS LE FEVRE, unter der Regierung LUDWIG's XIV. Professor der Chemie am Pflanzengarten zu Paris, welcher die schon von POPPIUS gemachte Bemerkung, dass das Antimon, wenn man es vermittelst einer Brennlinse calcinirt, an Gewicht zunimmt, noch bestimmter nachwies, ohne jedoch daraus Folgerungen zu ziehen, sonst noch durch philosophische Auffassung der Chemie berühmt, und NICOLAS LEMARY, Apotheker in Paris, dessen Vorträge über Chemie und dessen Anleitungen zu chemischen Operationen Zuhörer und Schüler aus allen Ständen in ungewöhnlicher Anzahl herbeizogen und dessen *Cours de Chimie* (1675) nicht nur in Frankreich fast jährlich eine neue Auflage erlebte, sondern sich auch bei allen gebildeten Nationen verbreitete und ins Lateinische, Englische, Deutsche, Spanische und Italienische übersetzt wurde. Er überragte durch eine Masse positiver Kenntnisse alle Chemiker seiner Zeit, die beinahe sämmtlich in seiner Schule gebildet wurden. Zu erwähnen sind noch GLASER und HOMBERG, Letzterer ein deutscher Edelmann, der das Verdienst hat, eigene und fremde als Geheimniss bewahrte Erfahrungen, zu deren Kenntniss er durch Austausch gelangt war, zu öffentlicher Kenntniss gebracht zu haben. Von grossem Einflusse auf die Chemie war auch die Erfindung des Luftthermometers durch CORN. DREBBEL (1638), die der sogenannten Gorricellischen Leere von EVANGELISTA GORRICELLI (1643), welche Entdeckung als unser heutiges Barometer von BLAISE PASCAL (1648) zu Wetterbeobachtungen und zu Höhenmessungen benutzt wurde, die der Luftpumpe von OTTO V. GUERIKE, Bürgermeister zu Magdeburg, mit welcher derselbe auf dem Reichstage zu Regensburg (1650) öffentlich Versuche anstellte, und die der Elektrisirmaschine, welche bald darauf derselbe Naturforscher mit einer Kugel von Schwefel construirte.

Durch das eine Zeitlang befolgte einseitige Bestreben, alle Vorgänge im menschlichen Körper als chemische nachzuweisen, hatte sich das iatrochemische System sein Fundament untergraben und es fing allmählig immer mehr und mehr an sich die Ansicht zu befestigen, dass die Erfahrung, das Experiment, die Grundlage und der Prüfstein jeder Theorie in der Chemie sein müsse. Die Chemie hatte schon einen solchen Schatz erfahrungsmässiger Kenntnisse gewonnen, dass Erklärungen, wie sie die Iatrochemiker über unbekannte Säuren und Laugensalze in allen Theilen des thierischen Körpers gaben und welche in der Erfahrung keine Stütze fanden, nicht mehr als gültig angenommen werden konnten.

Digitized by Google

Man fing daher an, sich davon loszusagen, dass die Chemie allein aus dem medicinischen Gesichtspunkte anzusehen sei, und sie als eine selbstständige Wissenschaft zu behandeln, wodurch denn die Chemie eine ganz andere Gestalt gewinnen musste. Das in den früheren Perioden der Alchemie und der Iatrochemie gewonnene Capital von Kenntnissen drängte gleichsam zu der Aufgabe hin, eine Erkenntniss von der Beschaffenheit und Zusammensetzung der Körper zu gewinnen, die Erscheinungen, unter welchen, und die Gesetze, nach welchen die Zusammensetzungen und Zersetzungen der Körper erfolgen, zu erforschen. Die Beantwortung dieser Fragen wird jetzt dem Chemiker als letztes Ziel gesetzt, und diese Richtung war von jetzt an stets dieselbe. Jedoch bleibt dieses Bestreben, da es lange nur auf Erklärung qualitativer Erscheinungen gerichtet ist, da man mit einer Erklärung der chemischen Prozesse in qualitativer Beziehung allen Anforderungen Genüge zu leisten glaubt, lange Zeit hindurch ein einseitiges. Die Betrachtung der Gewichtsverhältnisse ist auch ohne Einfluss auf die Zulässlichkeit oder Verwerflichkeit einer Theorie. Jene Art der Auffassung zeigt sich besonders deutlich in der in diesem Zeitalter aufgestellten Ansicht über den Verbrennungsprozess. Schon die Alchemisten hatten die Meinung zu erkennen gegeben, dass jeder verbrennliche Körper ein verbrennliches Princip, das Metall z. B. Sulphur, enthalte, und dass bei der Verbrennung aus dem verbrennlichen Körper sich etwas ausscheide, das als Flamme erscheint, und hiernach lag es nahe, den Rückstand von der Verbrennung als den andern Bestandtheil des verbrennlichen Körpers zu betrachten. So sahen schon Sylvius und später Boyle die durch Verbrennung des Schwefels entstehende Säure als einen Bestandtheil des Schwefels an. Auch Kunkel stellte diese Erklärung als eine ausgemachte Wahrheit hin. Viel umfassender fasste Becher die Erklärung dieses Vorganges auf, indem er die Verkalkung der Metalle für eine der Säuerung des Schwefels analoge Erscheinung erklärte und auch in den Metallen ein verbrennliches Princip, seine brennbare Erde, annahm. Noch weiter ausgeführt wurde diese Ansicht von Stahl, der darauf eine Theorie, dem damaligen Zustande der Kenntnisse genügend, gründete. Er fasste die Veränderung aller Körper, der metallischen wie der organischen, durch Feuer als eine und dieselbe Erscheinung zusammen und leitete die allen verbrennlichen Körpern zukommende Eigenschaft der Brennbarkeit von einem allen gemeinsamen Bestandtheile ab, den er Phlogiston nannte. Je anhaltender und heftiger eine Substanz die Verbrennungserscheinung zeigt, um so reicher ist sie an Phlogiston. Die Existenz des Phlogistons beruhte allein auf Supposition. Ein bedeutender Nutzen, den die Phlogistontheorie gestiftet hat, besteht darin, dass sie den schon früher aufgestellten Begriff eines chemischen Elements, als eines für die Chemie unzerlegbaren Körpers, noch schärfer begründete. Stahl definirte die Chemie als die Kunst, zusammen-

Digitized by Google

gesetzte Körper in ihre Bestandtheile zu zerlegen und aus den Bestandtheilen die Verbindungen wieder zusammenzusetzen. Der anfänglich noch ganz unklare Begriff eines Elements, indem man z. B. noch immer in den Metallkalken ein und dasselbe Element annahm, nach alchemistischen Begriffen, wird allmählig klarer gefasst und dahin entschieden, dass nur solche Stoffe als Elemente zu betrachten seien, welche darstellbar sind und durch chemische Agentien nicht weiter zerlegt werden können. Die blosse Speculation über die Urbestandtheile aller Körper wird als nutzlos aufgegeben. Schwefelsäure, Phosphorsäure, die Metallkalke werden als solche dargestellte und nicht weiter zerlegbare Elemente angesehen. Die nicht unbekannte Gewichtszunahme in den durch das Verbrennen der Metalle erhaltenen Metallkalken wurde als eine den Verbrennungsprozess begleitende Erscheinung betrachtet, die von einem Nebenumstande abhängig sei, den aufzufinden oder erklären zu wollen man sich nicht die Mühe gab, bis sich die grosse Wichtigkeit dieses Nebenumstandes immer mehr und mehr als unabweisbar herausstellte. Von der Alchemie ist die Chemie nicht allein getrennt, sondern sie tritt mit jener in offene Opposition. Das Studium der Chemie ist jetzt nicht wie früher auf Priester und später auf Aerzte beschränkt, sondern wird ein allgemeiner verbreitetes, und wesentlich betheiligen sich Pharmaceuten an der weitern Ausbildung der Chemie. Besonders fördernd sind die gelehrten Gesellschaften.

Gehen wir nun auf das Specielle näher ein, so sehen wir in Robert Boyle, geb. 1626, gest. 1691, den ersten Chemiker, dessen Arbeiten allein auf wirkliche Naturforschung gerichtet sind, wobei von ihm hauptsächlich die Kunst des richtigen Experimentirens ausgebildet wurde. Er zeigte z. B., dass, wenn Blei in einem verschlossenen Raume verkalkt wird, sich das Volum der im Gefässe enthaltenen Luft vermindert; die Gewichtsvermehrung des verkalkten Bleies schrieb er aber nicht einer Luftabsorption, sondern den ponderabeln Theilen der Flamme, einer Feuermaterie, zu. Er wusste, dass Luft zum Verbrennen aller Körper nothwendig sei, dass sich z. B. Schwefel im luftleeren Raume nicht entzünden lasse und dass die Luft durch das Verbrennen wie durch das Athmen verdorben werde. Er war es ferner, der die Frage nach den Elementarbestandtheilen zuerst in dem Sinne auffasste, wie sie heutiges Tages behandelt wird. Man solle, war seine Meinung, ohne sich um die Urbestandtheile der Materie (Feuer, Erde, Luft und Wasser nach Aristoteles, oder Sulphur, Mercurius und Sal nach den Alchemisten) zu bekümmern, seine Aufmerksamkeit auf die Bestandtheile richten, die man abscheiden könne, die für sich darstellbar seien; wenn diese für die Chemie nicht weiter zerlegbar seien, so solle man sie Elemente nennen. Die Zahl der Elemente lasse sich also nicht *a priori* bestimmen. Aber auch die Corpusculartheorie findet sich bei ihm bereits in grosser Ausbildung vorgetragen. Er betrachtet alle Körper als

Digitized by Google

aus kleinsten Theilchen bestehend; Verbindungen bilden sich durch Aneinanderlagerung der kleinsten Theilchen der Bestandtheile, und so lange die Anziehung, welche sie zusammenhält, nicht überwunden wird, kann keine Zersetzung eintreten. Boyle muss auch als der erste Begründer der analytischen Chemie angesehen werden, indem er statt der bisher allein gebrauchten Prüfung auf trockenem Wege die auf nassem Wege in Anwendung brachte; ihm verdanken wir die erste Einführung der Reagentien. Dieses von Boyle so glänzend aufgestellte Vorbild der Naturforschung wurde nicht sogleich allgemein befolgt; so konnte sich z. B. der deutsche Chemiker Kunkel, dem wir mehrere wichtige Beobachtungen, wie die richtige Bereitung des Phosphors, verdanken, noch nicht von den gangbaren Vorurtheilen losreissen. So ging er 1679 von Wittenberg, an welcher Universität er kurze Zeit Vorlesungen über Experimentalchemie gehalten hatte, nach Berlin, um bei dem Kurfürsten von Brandenburg, Friedrich Wilhelm, die Stelle als geheimer Kammerdiener und Director des alchemistischen Laboratoriums anzunehmen.

Johann Joachim Becher, geb. 1635, hat weniger durch die Wichtigkeit neu entdeckter Thatsachen, als vielmehr durch Zusammenstellung und Erklärung des Bekannten Einfluss auf die Gestaltung der Chemie geäussert; es sind weniger neue und richtigere Ansichten, die er aufstellt, als vielmehr nur neue Namen. Nach ihm sind als einfache Stoffe anzusehen das Wasser und drei besondere Erden. Die Metalle sind sämmtlich Gemische aus den drei Erden, diese sind: die glasartige *(terra lapidea, vitrescibilis, improprie Sal dicta)*, die brennbare *(terra pinguis, improprie Sulphur dicta)*, und die mercurialische *(terra fluida, mercurialis, improprie Mercurius dicta)*. Die Grundstoffe werden durch eine eigenthümliche Kraft zu Verbindungen vereinigt, nach deren Vernichtung die Elemente wieder mit ihren ursprünglichen Eigenschaften hervortreten. Die Salze werden aus einer innigen Mischung der Erden mit Wasser erzeugt, wobei eine Ursäure, *Acidum primigenium*, entsteht, aus welcher alle übrigen Säuren in der Natur abstammen.

Von ganz vorzüglicher Bedeutung tritt George Ernst Stahl auf, geb. 1660 zu Anspach, Professor der Medicin in Halle, dann Leibarzt des Königs von Preussen bis zu seinem Tode 1734. Er unternahm es, Boyle's Ansichten in die praktische Chemie überzutragen, wenn gleich mit Vorsicht, so dass er die alten Begriffe und vagen Speculationen noch nicht ganz und gar verwarf; er fasste jedoch, was wir jetzt chemische Elemente nennen, sehr klar auf, indem er sie als eigenthümliche Körper bezeichnete. Mit einer neuen Ausgabe von Becher's Schriften, von denen er mit Begeisterung spricht, beschäftigt, erweiterte er den Begriff der entzündlichen Erde und definirte dieselbe schärfer als Phlogiston. An dieses reihete er die eigenthümlichen Körper an, aus deren Vereinigung unter einander oder mit Phlogiston er alle übrigen Substanzen gebildet annahm. Stahl fasste viel genauer als einer der

Digitized by Google

früheren Chemiker die Erklärung der Erscheinungen auf, welche sich beim Erhitzen der Metalle und überhaupt der brennbaren Körper zeigen. In allen muss ein und derselbe Bestandtheil enthalten sein, welcher ihnen die gemeinsame Eigenschaft der Verbrennlichkeit mittheilt. Bei dem wirklichen Verbrennen dieser Substanzen entweicht das Phlogiston in die Luft, phlogistisirt dieselbe, *Aër phlogisticatus*, und macht sie zur Unterhaltung des fernern Verbrennens untauglich. Je weniger Phlogiston die Luft enthält, *Aër dephlogisticatus* (die später entdeckte Lebensluft), desto mehr kann sie davon aufnehmen, desto mehr ist sie geschickt, das Verbrennen und das Athmen zu unterhalten. Ueberhaupt sind die chemischen Eigenschaften der verschiedenen Körper durch das Phlogiston bedingt. Dasselbe ist jedoch für sich nicht darstellbar, sondern nur an den auffallenden Veränderungen zu erkennen, die es in den Körpern hervorbringt, je nachdem es dieselben verlässt, oder sich wieder mit ihnen vereinigt. Es umhüllt die Erden und Säuren und stumpft sie ab; es bildet mit den Metallkalken die Metalle (die verschiedenen Modificationen der mercurialischen Erde), mit der Schwefelsäure den Schwefel, mit der Phosphorsäure den Phosphor u. s. w. Wird Schwefel erhitzt, so wird sein Phlogiston durch die Anziehung der Luft, welche ein Bestreben hat, sich mit Phlogiston zu sättigen, entwickelt, und zeigt nun in seinem ungebundenen Zustande, bevor es nämlich von der Luft aufgenommen wird, seine beiden Bestandtheile, Licht und Wärme, d. h. es erscheint als Feuer, welches nur da Russ absetzt, wo zugleich feste Theile mitverflüchtigt werden. Bei dem Verkohlen organischer Substanzen bleibt das Phlogiston meistens in der Kohle zurück; die Kohle ist daher ein mit Phlogiston gesättigter Körper und demnach am besten geeignet, an andere Körper, z. B. an die Metallkalke, Phlogiston abzutreten, wodurch diese zu Metallen werden, u. s. w.; die Körper, welche ihr Phlogiston verloren haben, besitzen nämlich ein positives Bestreben, sich wiederum Phlogiston anzueignen. Nach Stahl's phlogistischer Theorie ist also überall da eine Verbindung, wo wir jetzt eine Zersetzung sehen. Die verschiedenen Oxydationsstufen der Metalle sind nach Stahl mehr oder minder dephlogistisirte Metalle. Diese sinnreiche Theorie reichte vollkommen aus, die Veränderungen in der Form der Körper zu erklären, wogegen das Gewicht völlig unberücksichtigt blieb, obgleich es Stahl keineswegs unbekannt war, wie es sich damit verhalte. Die Bleiglätte, die Mennige, die Bleiasche, sagt Stahl, wiegen mehr als das Blei, welches sie lieferte, und bei der Reduction sieht man nicht nur dieses überschüssige Gewicht, sondern auch das einer Portion Blei verschwinden. Stahl legt indessen hierauf durchaus kein Gewicht, versucht auch nirgends, sich über diese Thatsache Rechenschaft zu geben, welche mit seiner Theorie unvereinbar erscheinen musste. Als später gerade hiervon die gewichtigsten Einwürfe gegen die phlogistische Theorie hergenommen wurden,

Digitized by Google

suchten die Anhänger derselben diese Schwierigkeit durch die Erklärung zu heben, dass, da das Phlogiston den Körpern, mit welchen es sich vereinigt, einen Theil ihres Gewichts nimmt, welches sie durch Abscheidung des Phlogistons wiedererlangen, dasselbe nicht wie alle übrigen Körper gegen den Mittelpunkt der Erde zu gravitire, also eine negative Schwere besitzen müsse, woraus folge, dass das Hinzutreten des Phlogistons zu den Körpern sie leichter mache, weil ihr wahres Gewicht um eine dem negativen Gewichte des aufgenommenen Phlogistons gleiche Menge vermindert werden müsse. Wurde nun auch die Frage nach der Grundmischung der Körper schärfer hervorgehoben, so legte man doch darauf nicht grosses Gewicht, zu entscheiden, ob ein bestimmter Körper ein zusammengesetzter oder ein einfacher sei; diese Aufgabe stellte sich erst die nächstfolgende Theorie. Musste nun auch demzufolge Stahl's phlogistische Theorie dem Strome der Zeit unterliegen, so wird doch Stahl's Name niemals in der Wissenschaft untergehen, die er durch Feststellung der wichtigsten Thatsachen auf die glänzendste Weise gefördert hat.

Stahl's phlogistische Theorie war allgemein angenommen worden und mit Eifer und Erfolg wurde das Feld der chemischen Erfahrungen und weitern Ausbildung der Theorie von Herrmann Boerhave, Franz und Joseph Geoffroy, Macquer, Caspar Neumann, Marggraff, Spielmann, v. Scopoli, Wiegleb u. A. angebaut, die, sämmtlich der Hypothese des Phlogistons anhängend, dennoch zur Umgestaltung der Wissenschaft beitrugen. Ganz besonders aber treten durch Entdeckung der wichtigsten Thatsachen hervor: Black, Cavendish, Priestley, Bergmann und Scheele. Black's (geb. 1728) wichtigste Untersuchung ist die über die Causticität der Kalkerde und die Erklärung, wie die Causticität sich auf Alkalien übertragen lasse. Er erklärte zuerst richtig den Unterschied zwischen milden und ätzenden Alkalien. Bis auf Black hatte man die milden Alkalien als einfache Substanzen angesehen, die durch Verbindung mit Feuerstoff ätzend werden, der, von dem Kalke bei dem Brennen aufgenommen, sich von diesem auf die Alkalien übertragen lasse, wobei der Kalk selbst dann wieder mild wird. Black zeigte, dass die Causticität auf Entziehung einer luftförmigen Substanz, von ihm fixe Luft genannt, beruhe, die auch durch Säuren unter Aufbrausen ausgetrieben werde. Black begründete ferner durch seine Forschungen die Lehre von der latenten Wärme, indem er zuerst zeigte, dass eine gewisse Menge Wärme erforderlich sei, um feste Körper (Eis) in den flüssigen Zustand (Wasser) überzuführen, wobei dessen Temperatur nicht erhöht, sondern die aufgenommene Wärme nur zur Veränderung seines Aggregatzustandes verwendet werde. Dasselbe gelte, wenn ein flüssiger Körper luftförmig werde. Er suchte auch die Quantität der hierbei latent werdenden Wärme zu bestimmen. Black war zu seiner Zeit der einzige, der später die Unrichtigkeit der phlogistischen Theorie anerkannte,

Digitized by Google

gegen welche die von ihm entdeckte Ursache der Causticität stritt, nämlich das Fortgehen einer wägbaren Substanz, nicht Bindung einer unwägbaren, des Feuerstoffs, welches Princip sich später in der antiphlogistischen Theorie nur verallgemeinert zeigte.

Black hatte zuerst gezeigt, dass ein Gas als ein Bestandtheil in eine chemische Verbindung eingehen könne, und hatte dadurch auf das Studium der in den milden Alkalien enthaltenen Luftart und der Luftarten im Allgemeinen hingewiesen. Dieses wurde von Cavendish, 1731 zu London geb., aufgenommen. Er zeigte entschieden, dass es Gase gebe, welche durchaus nicht, wie man annahm, als gewöhnliche Luft mit irgend einer Beimengung betrachtet werden können und dass dieses namentlich von der fixen und der brennbaren Luft gelte. Von beiden Gasen stellte er genaue Untersuchungen über ihre Eigenschaften an, wobei er Rücksicht auf ihre specifischen Gewichte nahm. Die brennbare Luft erklärte er für Phlogiston, das durch die Säure aus den Metallen abgeschieden werde. Die Luft, die sich bei der Weingährung entwickelt, fand er völlig gleich derjenigen, die aus Marmor durch Säuren entbunden wird. Cavendish zeigte ferner, dass die Luft überall und zu allen Jahreszeiten gleich zusammengesetzt und die bisherige Annahme, das ungesunde Klima gewisser Gegenden beruhe auf einer Verringerung des Gehalts an Lebensluft, nur auf ungenauen Versuchen beruhe. Er wies nach, dass sich das Wasser aus brennbarer und aus Lebensluft durch Verbrennen zusammensetzen lasse, und zwar von gleichem Gewichte, als das der Gasarten war, wie auch, dass aus phlogistisirter Luft (Stickstoffgas) und Lebensluft in rechten Verhältnissen durch fortgesetztes Durchschlagen des elektrischen Funkens Salpetersäure gebildet werde. Dies waren Thatsachen, die den Sturz des Phlogistons zur Folge haben mussten, dem Cavendish selbst indessen treu ergeben blieb. Doch räumte er später wenigstens ein, dass sich die meisten chemischen Prozesse auch ohne Annahme des Phlogistons erklären lassen.

Cavendish hatte wenige Gasarten, diese aber gründlich untersucht, und zwar mit Hülfe der von ihm eingeführten, noch jetzt gebräuchlichen pneumatischen Wanne, wobei er sich des Wassers als Sperrmittel bediente. Ein Zeitgenosse von ihm übertraf ihn weit, was die Anzahl der entdeckten gasförmigen Körper betrifft, nicht aber in der scharfen Ausmittelung ihrer Eigenschaften. Dies war Joseph Priestley, am 30. März 1733 zu Fieldhead in England geboren; von seinem Vater, einem Tuchfabrikanten, zum Kaufmannsstande bestimmt, entwickelte er schon auf der Schule grosse Geistesanlagen. Das Studium der Sprachen kostete ihm wenig Mühe, und er lernte mit Leichtigkeit Lateinisch, Griechisch, Hebräisch, dann Deutsch, Französisch und Italienisch, und später, von seinen religiösen Ansichten fortgerissen, um die heilige Schrift noch besser ergründen zu können, Chaldäisch, Syrisch und Arabisch. Er widmete sich dem geistlichen Stande, fand jedoch als Prediger keinen

Digitized by Google

Beifall. Er gründete eine kleine Schule und verschaffte sich durch seine Sparsamkeit eine Elektrisirmaschine und eine Luftpumpe. 1761 wurde er nach Warington berufen, um die alten Sprachen zu lehren. Auf einer Reise nach London kam er mit Franklin in Berührung, und hier fasste er den Gedanken zu seiner Geschichte der Elektricität, wodurch er zu Anstellung von Versuchen veranlasst wurde. 1767 wurde er Prediger zu Leeds und benutzte eine in der Nähe seiner Wohnung befindliche Brauerei, um Versuche mit der bei der Gährung des Bieres sich entwickelnden Kohlensäure anzustellen. Als er bei Veränderung seiner Wohnung die Kohlensäure künstlich darstellen musste, verbesserte er den Gebrauch der pneumatischen Wanne wesentlich dadurch, dass er als Sperrmittel statt des Wassers sich des Quecksilbers bediente, und nun entdeckte er mit Hülfe dieser Verbesserung die gasförmige Beschaffenheit des Ammoniaks und der Salzsäure, ferner an neuen Gasarten: das Stickstoffoxydgas, das Stickstoffoxydulgas, Schwefelichtsauregas, Kohlenoxydgas, Fluorkieselgas, und endlich am 1. August 1774 das Sauerstoffgas, Lebensluft, aus dem rothen Quecksilberoxyd, und später aus den Pflanzen im Sonnenschein. Im Jahre 1785 leitete er Wasserdämpfe über glühende Eisenfeile und bekam brennbare Luft, wogegen er die Eisenfeile schwach verkalkt fand. Dieser Erfolg schien, in Verbindung mit der von Cavendish 1782 gemachten Entdeckung von der künstlichen Zusammensetzung und Bildung des Wassers, den Beweis vervollständigt zu haben, dass das Wasser aus dephlogistisirter und brennbarer Luft bestehe, allein Priestley selbst bestritt diese Folgerung und erklärte es für wahrscheinlicher, dass das Wasser, ohne eine Zersetzung zu erleiden, in die Luftarten eingehe, sowie überhaupt zum Bestehen jeder Luftart eine gewisse Menge Wasser nöthig sei. In späterer Zeit nahm Priestley seine theologischen Streitfragen mit erneuerter Heftigkeit wieder auf, zog sich aber dadurch solche Widerwärtigkeiten zu, dass er 1794 nach Amerika ging, wo er die ihm angetragene Stelle eines Professors zu Philadelphia ausschlug und sich in Northumberland an den Quellen des Susquehannah niederliess. Er starb im Jahre 1804 in Folge einer zufälligen Vergiftung, der nur allein er, kein anderes Mitglied seiner Familie, unterlag, und zwar als ein treuer Anhänger und Verfechter der phlogistischen Theorie, zu deren Sturze er so wesentlich beigetragen hatte.

Torbern Bergmann, 1735 zu Katharinenberg in Schweden geboren, war zuerst mehrere Jahre hindurch Professor der Mathematik und übernahm dann die der Chemie, zu deren Verbreitung und Förderung er durch sein ungemein eifriges Streben wesentlich beigetragen hat. Wichtige Untersuchungen reiheten sich ununterbrochen an einander. Geübt im Combiniren von Beobachtungen und folgerichtig in seinen Schlüssen liess er sich doch nie von der Sucht, mehr zu erklären, als wozu ihn seine Erfahrungen berechtigten, hinreissen. Vorzüglich folgereich waren

Digitized by Google

seine Bemühungen, die analytische Chemie auf einen höheren Standpunct zu erheben, und seine Arbeiten gaben das Fundament zu der heutigen Zerlegungskunst der unorganischen Körper. Doch sind seine quantitativen Angaben wenig genau, aber die Anzahl der von ihm analysirten Körper ist sehr gross. Sehr wichtig sind noch seine Arbeiten über die chemische Verwandschaft, wovon dort noch die Rede sein wird. Auch in andern Zweigen, wie in der Mineralogie und Geologie, bewährte sich Bergmann als ein geistreicher Forscher.

Karl Wilhelm Scheele, am 9. December 1742 zu Stralsund geboren, erlernte in Gothenburg die Apothekerkunst, der er sich mit Eifer widmete, wobei er nicht nur die Werke von Lemery, Stahl, Neumann studirte, sondern auch durch fleissiges Experimentiren sich in der Kunst ausbildete, die ihn später die wichtigsten Arbeiten in beschränkter Lage mit wenigem und ärmlichem Apparate ausführen liess. Als Apothekergehülfe durchreiste er Schweden, und kam, 27 Jahr alt, nach Stockholm. Hier fand er nicht von der Akademie der Wissenschaften die gehoffte Förderung in seiner wissenschaftlichen Laufbahn, wodurch er so entmuthigt wurde, dass er dem Umgange mit Gelehrten entsagte, Stockholm verliess, und nach Upsala gieng. Hier, in gleicher Stellung wie früher zu Malmö und Stockholm, nämlich als Apothekergehülfe, zog er durch sein Talent und seine grossen chemischen Kenntnisse zuerst die Aufmerksamkeit auf sich; ein Zufall liess ihn mit Bergmann persönlich bekannt werden. Scheele's Principal hatte bemerkt, dass Salpeter längere Zeit bei nicht zu starker Hitze im Schmelzen erhalten nach dem Erkalten noch neutral war, aber auf Zusatz von Essigsäure rothe Dämpfe ausstiess; weder er, noch der später berühmte Gahn, der damals in Upsala studirte, noch selbst Bergmann wussten über diese Erscheinung Rechenschaft zu geben. Scheele aber, mit dem Hergange bekannt, gab die richtige Erklärung. Nun bildete sich schnell ein freundschaftliches Verhältniss, das ungestört fortdauerte, und dem Scheele viel verdankte, indem er durch Bergmann mit allen Mitteln zur Anstellung seiner Versuche und zur Bekanntmachung seiner Resultate kräftig unterstützt wurde. Scheele blieb bis zum Jahre 1775 in Upsala, dann, ehrenvolle Anträge zu einem ausgedehnteren Wirkungskreise ablehnend, begab er sich nach Köping (einer kleinen Stadt an dem nördlichen Ufer des Mälarsees), um die Verwaltung der dortigen Apotheke anzutreten, welche er 1777 als Eigenthum übernahm. Hier lebte er zurückgezogen, nur der Ausübung seines Geschäfts und dem Studium der Chemie hingegeben; seine beschränkten äusserlichen Mittel, welche in einer jährlichen Unterstützung von der Akademie zu Stockholm nur wenig Vermehrung fanden, wusste er durch Genie und Ausdauer zu steigern und auf diese Art grossartige Entdeckungen zu erzwingen. Im Auslande mehr berühmt als in seiner nächsten Umgebung, endete er sein thätiges und

Digitized by Google

erfolgreiches Leben schon 1786, als er kaum das 43. Jahr seines Lebens zurückgelegt hatte.

Die erste Abhandlung Scheele's handelte von der Weinsteinsäure, und dies führte ihn zu der Untersuchung der sauren Pflanzensäfte, in denen er eine Anzahl unter sich ganz verschiedener Säuren entdeckte, die er mit Geschicklichkeit zu isoliren wusste. So verdanken wir ihm die Entdeckung und die erste genaue Untersuchung, wie schon angeführt, der Weinsteinsäure, dann der Kleesäure, Aepfelsäure, Citronensäure, Gallussäure. Von der Kleesäure kannte er das Vorkommen in den Pflanzen und auch ihre künstliche Bereitung aus Zucker mittelst Salpetersäure. Mit gleichem Erfolge studirte er die animalischen Säuren, und entdeckte die Harnsteinsäure und die Milchsäure, erkannte auch die aus der Einwirkung von Salpetersäure auf Milchzucker hervorgehende Schleimsäure als einen eigenthümlichen Körper. In dieser Art von Arbeiten hatte er keinen Vorgänger, und er schlug den neuen Weg ein, die Säuren an Basen zu binden, die neugebildeten unlöslichen Salze zu isoliren und aus diesen wieder durch eine stärkere Säure die schwächere Pflanzensäure abzuscheiden. Er lehrte ferner das Oelsüss darstellen. Eben so fruchtbar zeigte sich Scheele auf dem Gebiete der unorganischen Chemie. Er entdeckte die Molybdän- und die Wolframsäure, lehrte zuerst die Arsensäure aus weissem Arsenik durch Königswasser bereiten, wies im Braunstein einen eigenen metallischen Stoff, das Mangan, nach, welches jedoch im regulinischen Zustande darzustellen ihm nicht gelang, entdeckte bei der Behandlung des Braunsteins mit Salzsäure das Chlor, welches er, der phlogistischen Theorie gemäss, dephlogistisirte Salzsäure nannte, und seine Eigenschaften gut beschrieb. Die meisten von Scheele untersuchten Braunsteinarten enthielten Baryt, den er wieder als eine eigenthümliche Substanz erkannte, die er isolirte, auch ihre charakteristischen Merkmale untersuchte, und in ihr ein sichereres Reagens auf Schwefelsäure, als die bisher gebräuchliche Kalkerde, erkannte. Den Flussspath bezeichnete er als eine Verbindung von Kalk mit einer eigenthümlichen Säure, die er Flussspathsäure nannte, die er jedoch in den gläsernen Destillationsgefässen nicht rein darstellen konnte. Seiner Geschicklichkeit im Experimentiren gelang es, den färbenden Stoff aus dem Berlinerblau zu isoliren, als dessen Bestandtheile er Ammoniak, Luftsäure und Phlogiston annahm. In einer grösseren Arbeit über Luft und Feuer wies er nach, dass die atmosphärische Luft aus zwei verschiedenen Bestandtheilen besteht, wovon der eine, von ihm Feuerluft genannt, das Verbrennen und das Athmen unterhält, der andere aber, dem er den Namen verdorbene Luft beilegte, nichts zur Unterhaltung dieser Prozesse beiträgt. Bei diesen Untersuchungen über luftförmige Körper konnte Scheele sich nur der Schweinsblasen bedienen. Das Verhältniss der beiden Bestandtheile der Luft bestimmte er vermittelst

Digitized by Google

einer Auflösung von Schwefelleber zu ¼ Feuerluft und ¾ phlogistisirter Luft. Er zeigte, dass die Metalle bei ihrer Verkalkung Feuerluft aufnehmen und bei ihrer Reduction wieder davon befreit werden. Er entdeckte gleichfalls, unabhängig von PRIESTLEY, das Sauerstoffgas, und wusste dasselbe aus Quecksilberoxyd, Braunstein und andern Metalloxyden, auch aus Salpeter zu gewinnen. Bei einer Untersuchung des Knallgoldes, das er als eine Verbindung von Goldkalk mit Ammoniak erkannte, erklärte er letzteres als aus Stickstoff und Phlogiston zusammengesetzt. Ausserdem hat SCHEELE eine grosse Menge einzelner Beobachtungen gemacht.

Hiermit schliesst nun das Zeitalter des Phlogistons, und es beginnt das der quantitativen Untersuchungen. Diese Untersuchungen waren bis jetzt vorzugsweise auf die qualitativen Eigenschaften der Körper gerichtet gewesen, indem die eintretenden Gewichtsveränderungen, wenn sie auch bemerkt worden waren, doch unberücksichtigt blieben. Viele Chemiker bekümmerten sich gar nicht um diese Erscheinungen, und überliessen diese den Physikern; andere, wie REY und MAYOW, haben, indem sie die Verkalkung der Metalle in luftdicht verschlossenen Retorten ausführten, nicht nur Luftabsorption deutlich wahrgenommen, sondern auch die richtige Erklärung über den Hergang angedeutet, allein eine solche Meinung blieb unbeachtet. So hatte auch BOYLE Blei in einer luftdicht verschlossenen Retorte verkalkt und richtig beobachtet, dass nach Beendigung des Prozesses und wiederhergestellter Communication mit der äusseren Luft diese mit Geräusch in die Retorte hineinströmte, dass also im Innern der Retorte ein Theil Luft verschwunden war; aber er sah in diesem Versuche nur den Beweis, dass während des Verkalkens die Feuermaterie aus der verschlossenen Retorte nicht hatte entweichen können, und dass eben dadurch die Gewichtszunahme an dem Blei bedingt sei. Ueberhaupt lag allen Erklärungen der älteren Chemiker, wie BECHER, LEMERY, über die ihnen wohlbekannte Thatsache, dass die Metalle bei der Verkalkung an Gewicht zunehmen, die Ansicht zum Grunde, dass das Feuer ein eigenthümlicher mit Gewicht begabter Körper, eine ponderable Substanz, sei. Sie leitete sich ab von der Lehre der früheren Philosophen über die 4 Elemente, wonach auch das Feuer als ein Körper betrachtet wurde, welcher dem Wasser und der Erde vergleichbar sei. Indessen zeigte sich die Annahme von verdichteter Feuermaterie bald unhaltbar, und am nachdrücklichsten erklärte sich BOERHAVE dagegen; er hatte grosse Massen von Metall kalt und glühend gewogen und keine Veränderung des Gewichts wahrnehmen können, woraus er schloss, dass die Feuermaterie, die sich in dem glühenden Metalle doch in grosser Masse angehäuft befinde, gewichtslos sei. STAHL, der wohl einsah, dass Fixirung von Feuermaterie mit seiner Hypothese von Ausscheidung des Phlogistons in Gestalt von Feuer sich nicht

Digitized by Google

vereinigen lasse, adoptirte die Ansicht, dass Verbrennung eine Ausscheidung der elementaren Feuermaterie, also eine Zersetzung, sei, und dies bei den Chemikern herrschend gewordene Vorurtheil liess gar nicht die Ansicht aufkommen, dass gerade umgekehrt hier eine Verbindung, und zwar mit der Luft oder einem Bestandtheile derselben erfolge, obgleich die Nothwendigkeit des Zutritts der Luft hierbei seit langer Zeit durch viele Thatsachen constatirt worden war. STAHL erklärte den Antheil der Luft beim Verbrennen von nur passiver Art; die Feuererscheinung ist nach ihm nur ein besonderer Zustand des sich ausscheidenden Phlogistons, wenn sich nämlich die kleinsten Theilchen desselben in einer raschen Bewegung befinden, die STAHL als ein motus verticillaris bezeichnete. Er legte dem Umstande, dass die Metalle, wenn sie ihr Phlogiston verlieren, an Gewicht zunehmen, keine Wichtigkeit bei; er sprach sich über die Ursache dieser Gewichtszunahme gar nicht aus, und versuchte gar nicht, dieselbe zu erklären. Ihm folgten die meisten Chemiker seiner Zeit, die wohl noch das Eingeständniss hinzufügten, dass diese Thatsache jetzt noch nicht erklärt werden könne, und dies nur von der Zeit zu erwarten sei. Diese Zeit wurde herbeigeführt durch die quantitative Untersuchungsweise, deren Wichtigkeit zuerst durch LAVOISIER zur Anerkennung gebracht wurde.

ANTON LAURENT LAVOISIER war geboren zu Paris am 16. August 1743. Sein Vater, der sich in Handelsgeschäften ein sehr bedeutendes Vermögen erworben hatte, war selbst ein Freund der Naturwissenschaften, und liess seinem Sohne eine ausgezeichnete Erziehung zu Theil werden. Hierdurch wurde LAVOISIER's Neigung zu den Naturwissenschaften schon früh angeregt; in verschiedenen Zweigen derselben sich des Unterrichts der damals ausgezeichnetsten Gelehrten erfreuend, schien es eine Zeit lang unentschieden, welchem Fache er sich vorzüglich hingeben wollte; mit besonderem Eifer trieb er Mathematik und Chemie, ausserdem aber auch Astronomie, Botanik, Mineralogie und Geognosie. Im Jahre 1765 (also im 22. Lebensjahre) legte er das erste Zeugniss seiner wissenschaftlichen Kenntnisse ab durch Beantwortung der von der französischen Regierung gestellten Preisfrage über die vollkommenste und wohlfeilste Strassenbeleuchtung der Stadt Paris. Den ihm zuerkannten Preis von 2000 Livres vertheilte er unter seine drei minder glücklichen Mitbewerber, und erhielt dagegen in der öffentlichen Sitzung der Akademie am 9. April 1766 eine goldene Denkmünze. Im Jahre 1768 nahm ihn die Akademie unter ihre Mitglieder auf. Im Jahre 1770 erschien seine erste chemische Abhandlung, in welcher er die damals wichtige Frage untersuchte, ob das Wasser die Eigenschaft besitze, sich in der Erde zu verwandeln, oder nicht? Behufs dieser Untersuchung liess er sich eine äusserst empfindliche Waage construiren, ein Instrument, welches vor

Digitized by Google

ihm bei chemischen Untersuchungen in dieser Art noch nicht angewendet worden war, und zeigte nun, nachdem er das Wasser während 101 Tagen hatte destilliren und in einem geschlossenen Apparate circuliren lassen, wobei das Gewicht des ganzen Apparats ungeändert geblieben war, durch abgesondertes Wägen des Gefässes und der Flüssigkeit, dass das erstere 17 Gran an seinem Gewichte verloren hatte, wogegen das Wasser nach dem Abdampfen einen Rückstand von 20 Gran hinterliess. Scheele, der durch einen Zufall sich um dieselbe Zeit mit derselben Untersuchung beschäftigte, kam zu demselben Resultate, aber auf einem andern Wege; er analysirte das Wasser, fand es alkalisch reagirend und in demselben abgeschiedene Kieselerde, also die Bestandtheile des Glases. Seit dieser Zeit wurde die Waage der erste Apparat in Lavoisier's Händen, dessen er sich seitdem fortwährend bediente, weil nach seiner Ansicht sich alle chemischen Erscheinungen auf Verbindung oder Trennung der Körper gründen, nichts verloren geht, nichts ursprünglich erzeugt wird, also bei jedem chemischen Prozesse die entstandenen Producte eben so viel und nicht mehr und nicht weniger wiegen müssen, als die angewendeten Stoffe. Schon 1772 stellte er sodann die Thatsache fest, dass der Schwefel und Phosphor, wenn sie sich in Säuren, und die Metalle, wenn sie sich in Metallkalke verwandeln, an Gewicht zunehmen, und zwar in Folge einer Fixation der Luft. Diesem Gegenstande widmete Lavoisier, immer das vorgesteckte Ziel fest im Auge behaltend, den grössten Theil seiner wissenschaftlichen Thätigkeit, häufte in mindestens 40 Abhandlungen, die von 1772 bis 1786 in den Schriften der Akademie erschienen, von ihm beobachtete Thatsachen an, ohne des Phlogistons gerade weiter zu erwähnen, als dass die Annahme desselben zur Erklärung der Erscheinungen entbehrlich sei, und erst im Jahre 1785 bekämpfte er offen die bisherige phlogistische Theorie. Von der Lebensluft zeigte er, dass sie ausser der Eigenschaft, das Verbrennen und das Athmen zu unterhalten, auch die habe, Säuren zu erzeugen, und daher nannte er sie Oxygene. Er schied die Bestandtheile der atmosphärischen Luft ab, und setzte sie wieder zusammen. Er erkannte die Zusammensetzung der Kohlensäure, und bestimmte das Verhältniss ihrer Bestandtheile. Durch Laplace angeregt zeigte er, dass bei der Auflösung des Zinks und des Eisens in verdünnten Säuren Wasser zersetzt werde und den frei werdenden Wasserstoff liefere, indem der Sauerstoff sich mit dem Metalle verbinde, und die Auflösung desselben in der Säure bedinge. In Folge wichtiger Untersuchungen über die Wärme zeigte er, dass dieselbe als ein unwägbares Fluidum betrachtet werden müsse, welches sich unter zwei Formen, nämlich frei oder gebunden, darstelle, und dass das Thermometer für die gebundene Wärme unempfindlich sei. Wenn ein Körper sich in Dampf oder Gas verwandelt, so absorbirt er stets viel Wärme; die Gasarten sind also nichts Anderes, als ursprünglich

Digitized by Google

feste oder flüssige Körper, welche durch ihre Verbindung mit Wärmestoff den gasförmigen Zustand angenommen haben. Die festen Körper sind umgekehrt Gasarten, welche eines Theils ihrer Wärme beraubt sind. Wenn sich also Sauerstoffgas mit irgend einem Körper verbindet, der es in den festen Zustand überführt, so verliert es diejenige Wärme, welche, mit ihm verbunden, es in dem gasförmigen Zustande erhielt, und diese freiwerdende Wärme ist die Ursache des bei den Verbrennungen entstehenden Feuers. Die hierauf gegründete, der bisherigen gerade entgegengesetzte, Theorie ist die antiphlogistische.

Lavoisier hatte sich schon 1771 um eine Stelle als Generalpächter beworben, um sich ein Einkommen zu sichern, hatte sich auch mit der Tochter des Generalpächters Poulze verheirathet. Als solcher machte er zuerst den Vorschlag, einige Auflagen zu erniedrigen, überzeugt, dass dadurch die Einnahme keineswegs vermindert, sondern vermehrt werden würde. Im Jahre 1776 wurde Lavoisier an die Spitze der Salpeter-Regie gestellt; 1787 wurde er zum Mitglied der Provinzial-Versammlung von Orleans ernannt; 1788 ward er an der Generalkasse angestellt, und 1790 wurde er zum Mitgliede der berühmten Commission für Maasse und Gewichte erwählt. In allen diesen Verhältnissen wurde seine Ordnungsliebe, sein Eifer und seine Thätigkeit durch die glücklichsten Erfolge belohnt. Dennoch fiel Lavoisier als ein Opfer der Revolution. Am 2. Mai 1794 legte ein Mitglied des Nationalconvents dieser Versammlung eine Anklageacte gegen alle Generalpächter vor, zu denen auch Lavoisier gehörte, und wenige Tage darauf wurde diese in eine Anklageacte beim Revolutions-Tribunal verwandelt. Am 6. Mai wurde Lavoisier verurtheilt, und am 8. bestieg er, im 51. Jahre seines Alters, das Schaffot.

Unvergänglich für alle Zeiten bleibt die grosse Masse von wichtigen Entdeckungen, welche die Wissenschaft Lavoisier's Scharfsinn verdankt, wenn auch die von ihm gegründete antiphlogistische Theorie wieder hat aufgegeben werden müssen. Zur Verbreitung derselben in Frankreich waren besonders Berthollet, Guyton de Morveau, Fourcroy und Vauquelin thätig, die sich ganz an Lavoisier's Ansichten anschlossen, von denen Morveau sich besonders durch seine Bemühungen für Einführung einer rationellen Nomenclatur in der Wissenschaft Verdienste erworben hat. In Deutschland suchte man lange Stahl's Lehre gegen die andringende Neuerung zu schützen, so dass dieser nur nach und nach Eingang gestattet wurde. Doch fehlte es nicht an Männern, die durch ausgezeichnete Leistungen die Wissenschaft förderten, und wir nennen hier nur Bucholz, Hermbstaedt, Gren, Richter, Trommsdorff, Wenzel, Westrumb, Wiegleb, und durch genaue analytische Untersuchungen besonders Klaproth, wie Bucholz, Hermbstaedt, Trommsdorff und Westrumb dem Apothekerstande angehörig.

Schon bei Lebzeiten Lavoisier's wurde eine zufällige Beobachtung

Digitized by Google

gemacht, die für die Umgestaltung des wissenschaftlichen Princips in der Chemie von der grössten Bedeutung war, und den Keim zum Umsturze der antiphlogistischen Theorie LAVOISIER's in sich trug. ALOYSIUS GALVANI, Professor der Anatomie zu Bologna, war im Jahre 1791 mit einigen Freunden auf seinem Zimmer mit Versuchen beschäftigt, in welchem zugleich eine Elektrisirmaschine sich befand, und in dem auch zufällig auf einem Tische mehrere enthäutete Frösche lagen. Ohne irgend eine Absicht dabei zu haben, brachte ein Gehülfe die Spitze des Skalpells an die Cruralnerven eines solchen Frosches, und sah mit Erstaunen, dass in demselben Augenblicke die Schenkelmuskeln sich convulsivisch zusammenzogen. Ein Anderer glaubte zu bemerken, dass diese Zuckungen nur dann erfolgten, wenn in demselben Augenblicke aus dem vom Frosche ziemlich entfernten Conductor der Elektrisirmaschine ein Funke gezogen und das Skalpell an der Klinge, nicht aber an dem (schlecht leitenden) knöchernen Griffe gefasst wurde (also nur dann, wenn das den Nerven berührende Metall mit dem Erdboden in leitender Verbindung war). Man eilte, die seltsame Erscheinung GALVANI, der eben das Zimmer verlassen hatte, zu hinterbringen, der sich von der Richtigkeit der gemachten Beobachtung überzeugte. GALVANI sah darin eine Bestätigung seiner Lieblingshypothese von einer den Thieren eigenthümlichen Elektricität, und um den Einfluss der atmosphärischen Elektricität auf die Erzeugung von Zuckungen in den präparirten Fröschen zu prüfen, hing er einige derselben an dem eisernen Gitter des Gartens auf, konnte aber, so lange er auch wartete, nicht die leiseste Zuckung wahrnehmen. Des langen Harrens müde, bog er die Kupferdrähte, welche durch das Rückenmark der Thiere gestochen worden waren, gegen das Gitter zurück, um vielleicht durch dasselbe atmosphärische Elektricität zuzuleiten, und erhielt jetzt in der That starke Zuckungen, die jedoch mit der atmosphärischen Elektricität in keinem Verhältnisse zu stehen schienen. Um sich hiervon zu überzeugen, wiederholte GALVANI in einem wohl verschlossenen Zimmer zu verschiedenen Stunden des Tages diese Versuche, indem er das Froschpräparat auf eine eiserne Scheibe legte und den in das Rückenmark gesenkten Haken mit derselben in Berührung brachte, wo sich dann bei jedesmaliger Berührung lebhafte Zuckungen zeigten. Diese Erfolge leitete er von einer eigenthümlichen thierischen Elektricität ab, indem, ähnlich wie bei der Leidener Flasche durch den leitenden Bogen, hier durch die Berührung der beiden Metalle die Kette geschlossen werde, welches die Zuckungen zur Folge habe. Diese Versuche erregten die Theilnahme der Physiker in hohem Grade, und unter ihnen ALEX. VOLTA's, des geübtesten Elektrikers seiner Zeit Sehr bald erkannte derselbe ihre Beziehungen zu der allgemeinen Elektricität, indem er zeigte, dass der präparirte Frosch der gewöhnlichen Elektricität als Leiter diene, wodurch die Zuckungen hervorge-

Digitized by Google

bracht wurden, und dass mithin die Annahme einer besondern thierischen Elektricität unrichtig sei. Den Grund der bei GALVANI's letzteren Versuchen erregten Elektricität fand er in der Berührung der Metalle, und dass stärkere Zuckungen entständen, wenn der präparirte Frosch an zwei Stellen, gleichviel ob Muskel oder Nerv, mit zwei verschiedenen Metallen berührt werde, die unter sich in Berührung stehen. Diese Berührung zweier verschiedener Metalle wies er als eine neue bisher unbekannte Quelle der Elektricität nach, die später den Namen Contactelektricität erhalten hat. Bald fand nun auch VOLTA, dass nicht blos bei feuchten thierischen, sondern auch bei andern feuchten Körpern, wie Papier, Tuch, ein ähnlicher Uebergang der durch Contact erregten Elektricität statt finde, und jetzt war nur noch ein Schritt zu thun zur Verstärkung der auf diese Weise hervorgerufenen Elektricität durch leitende Verbindung mehrerer Elektroactoren. Diesen Schritt that VOLTA im Jahre 1800, und die wichtigste Entdeckung der neueren Zeit, die der Voltaïschen Säule, war gemacht. Wenn auch die Folgen dieser Entdeckung kaum geahnt, viel weniger übersehen werden konnten, so wurde doch durch ganz Europa die Wichtigkeit derselben anerkannt, auch VOLTA selbst 1801 zu einer Reise nach Paris veranlasst, und von dem damaligen ersten Consul der französischen Republik NAPOLEON BONAPARTE ein jährlich zu ertheilender Preis für die wichtigsten Entdeckungen in diesem neuen Felde des menschlichen Wissens ausgesetzt. Eine Voltaïsche Säule wurde nun ein jedem Physiker und Chemiker unentbehrlicher Apparat; grosse kostbare Apparate wurden zuerst auf Kosten der französischen und der englischen Regierung angeschafft und den Gelehrten zur Benutzung überlassen. Eine ausnehmende Wichtigkeit erlangten bald die chemischen Wirkungen dieser Apparate. NICHOLSON und CARLISLE bemerkten zuerst, dass durch die Voltaïsche Säule das Wasser zerlegt werde, und dass die ausgeschiedenen Bestandtheile desselben sich an den beiden Polen derselben ansammeln. Bei Verfolgung dieses Gegenstandes glaubte man zu entdecken, dass bei Entladung der Säule durch Flüssigkeiten der positive Pol Säuren, der negative aber Alkalien erzeuge, und man vermuthete, dass aus den Bestandtheilen des Wassers an den entsprechenden Polen Salzsäure und Natron gebildet werden könnten. BERZELIUS und HISINGER zeigten aber 1803, dass aus den zwischen den Polen befindlichen zersetzbaren Substanzen Wasserstoff und die Basen an dem negativen, Sauerstoff und die Säuren aber an dem positiven Pole abgeschieden werden. H. DAVY wiederholte diese Versuche mit den ihm zu Gebote stehenden grösseren Apparaten, und bestätigte die Richtigkeit jenes Gesetzes in ausgedehnterem Grade, indem es ihm gelang, die bisher unzerlegten Alkalien und Erden in Sauerstoff und metallische Substanzen zu zerlegen. Dies führte ihn zu dem Schlusse, dass, weil die zusammengesetzten Körper durch elek-

Digitized by Google

trische Kräfte zerlegt werden, sie auch durch elektrische Kräfte vereinigt sein müssten, was er dadurch bestätigt fand, dass Körper, welche zu einander Verwandschaft haben, Elektricität entwickeln, wenn sie mit einander in Berührung gebracht werden. So entwickelte sich eine neue Theorie in der Chemie, welche die Elektricität als das die chemischen Wirkungen bedingende Agens anerkennt, die elektrochemische Theorie, die später besonders durch BERZELIUS ausgebildet worden ist.

Elektrochemische Theorie.

Bei einer Erfahrungswissenschaft, wie es die Chemie ist, kann eine zur Erklärung der wahrgenommenen Erscheinungen aufgestellte Theorie nur so lange als richtig angenommen werden, als sie mit den Erscheinungen selbst sich im Einklange befindet; sie muss verlassen werden, sobald Thatsachen ermittelt werden, welche mit jener Theorie nicht mehr in Uebereinstimmung gebracht werden können, oder wohl gar in Widerspruch mit ihr gerathen. So mussten die angestrengtesten Bemühungen der erfahrensten und geistreichsten Chemiker ihrer Zeit, das Phlogiston zu schützen, scheitern, als LAVOISIER mit der Waage in der Hand Thatsachen feststellte, welche der auf das Vorhandensein des Phlogistons gegründeten Theorie geradezu widersprachen; so musste aber auch LAVOISIER's antiphlogistisches System verlassen werden, als das Prinzip desselben gerade das für dieses System wichtigste Phänomen, nämlich das des Brennens, nicht mehr zu erklären hinreichte. Die Feuererscheinung und Entwickelung der Wärme leitete diese Theorie, wie oben erwähnt, von dem gebundenen Wärmestoffe des Oxygens ab, welcher bei der Verbindung des letzteren mit einem brennbaren Körper, wobei es seine Gasgestalt verliert, frei wird. Mittlerweile lehrten aber Versuche, dass bei dem Verbrennen von Kohle im Sauerstoffgase, wobei eine sehr bedeutende Temperatur-Erhöhung entsteht, das Volumen des Sauerstoffgases gar nicht verändert wird, und dass das durch das Verbrennen entstandene Kohlensäuregas denselben Raum einnimmt, den vorher das Sauerstoffgas inne hatte, dass hier also keine Verdichtung des Sauerstoffgases erfolge. CRAWFORD suchte daher den Grund der Feuererscheinung in einer Veränderung der specifischen Wärme, aber DELAROCHE und BERARD fanden die specifische Wärme des Kohlensäuregases 1,2583, wogegen die des Sauerstoffgases nur 0,9765 ist. Das sich bildende Kohlensäuregas hat also noch Wärme aufgenommen, und es müsste bei dem Verbrennen von Kohle im Sauerstoffgase Kälte entstehen. Noch auffallender ist das Ergebniss von der Verbrennung des Wasserstoffgases. Die specifische Wärme des Wassers wird als Einheit mit 1,000 angenommen; in 100 Th. Wasser sind also 100,000 spec. Wärme enthalten. Die spec.

Digitized by Google

Wärme des Sauerstoffgases mit einem gleichen Gewichte Wasser verglichen ist 0,2361, die des Wasserstoffgases 3,2936. 100 Th. Wasser bestehen aus 11,1 Wasserstoff, deren spec. Wärme (3,2936.11,1 =) 36,559, und aus 88,9 Sauerstoff, deren spec. Wärme (0,2361.88,9 =) 20,989 ist. Die spec. Wärme, welche den aus der Verbrennung des Wasserstoffgases in dem Sauerstoffgase entstehenden Wasser durch die Gasarten selbst, aus denen es entstanden, zugeführt worden, beträgt demnach 36,559 + 20,989 = 57,548, und das Wasser hat demnach, da die spec. Wärme in 100 Th. Wasser 100,000 ist, 42,452 Wärme aus einer andern Quelle hernehmen müssen. Welches ist nun die Quelle, aus welcher nicht nur die fehlenden 42,452 Wärme dem Wasser zugeführt werden, sondern die auch noch die grosse Hitze, die grösste, die durch chemische Prozesse hervorgebracht werden kann, entstehen lässt?

Es ist aber ferner nicht jede Feuererscheinung von der Verbindung eines brennbaren Körpers mit Sauerstoffgas abhängig, wie LAVOISIER's Theorie annimmt, sondern Feuererscheinung zeigt sich auch bei der Verbindung vieler anderer Körper, so, wie schon KUNKEL bemerkt hatte, bei der Verbindung der Metalle mit Schwefel. Diese Erscheinung ist aber nicht einmal auf Verbindungen zwischen einfachen Körpern eingeschränkt, sondern sie tritt auch, bisweilen mit grosser Heftigkeit, bei Verbindungen von bereits mit Sauerstoff vereinigten Körpern hervor, wie bei dem Zusammentreffen von wasserleerer Schwefelsäure mit Wasser, der rauchenden Schwefelsäure mit frisch geglühter Magnesia u. s. w. Kurz die Erfahrung hat gelehrt, dass bei jeder chemischen Verbindung, die unter Umständen vor sich geht, welche zum Wahrnehmen von entwickelter Wärme günstig sind, Wärme frei wird, und zwar desto mehr, je stärker die Verwandschaft zwischen den sich verbindenden Substanzen war, so dass die Temperatur selbst bis zur Weissglühhitze steigen kann. In allen diesen Fällen ist die Ursache der Feuererscheinung oder der Temperaturerhöhung dieselbe, welche bei der Verbindung der brennbaren Körper mit Sauerstoff Feuer oder Wärme hervorruft.

Das durch elektrische Entladung hervorgebrachte Feuer ist von gleicher Natur, wie das bei chemischen Verbindungen entstehende. Der elektrische Funke entzündet das Wasserstoffgas, den Aether, überhaupt alle brennbaren Körper, erhitzt, schmelzt, verflüchtigt die Metalle; die anhaltende Entladung der elektrischen Säule erhitzt das Wasser bis zum Kochen und die festen Körper bis zum Glühen; eine im luftleeren Raume durch die elektrische Säule bis zum Glühen erhitzte Kohle ist hinsichtlich der Feuererscheinung in demselben Zustande, wie eine im Sauerstoffgase brennende Kohle. Der Unterschied besteht also nicht in dem Zustande des Glühens, sondern in der Art, durch welche es hervorgebracht wird. Aehnliche Erscheinungen lassen aber a u ähnliche Ursachen zurückschliessen, und wir haben also Grund anzuneh-

Digitized by Google

men, dass die Vereinigung, die Ausgleichung der entgegengesetzten Elektricitäten eben so die Ursache der Feuererscheinung oder der Temperatur-Erhöhung bei chemischen Verbindungen sei, wie sie es bei dem elektrischen Funken, bei dem elektrischen Feuer ist. Sowie bei schwachen entgegengesetzten Kräften der elektrischen Säule nicht Feuer, kein Funken, sondern nur grössere oder geringere Temperatur-Erhöhung sich zeigt, so zeigt sich auch bei den chemischen Verbindungen Feuererscheinung oder mehr oder weniger wahrnehmbare Wärme, je nachdem die in die chemischen Verbindungen eingehenden Substanzen eine grössere oder geringere Verwandschaft zu einander hatten, und wir müssen bei dem jetzigen Zustande unserer Kenntnisse es als die wahrscheinlichste Erklärung der bei chemischen Verbindungen entstehenden Feuererscheinung oder Temperatur-Erhöhung, gleichviel ob diese in einer Vereinigung brennbarer Körper mit Sauerstoff, in einem Verbrennungsprozesse, oder in irgend einem andern chemischen Prozesse bestehe, anerkennen: dass bei jeder chemischen Verbindung eine Ausgleichung der entgegengesetzten Elektricitäten stattfinde, und dass diese Ausgleichung das Feuer auf dieselbe Weise hervorbringe, wie sie es bei der Entladung der elektrischen Flasche, der elektrischen Säule und dem Blitze erzeugt. Hiernach kann also auch nur da ein chemisches Aufeinanderwirken eintreten und eine chemische Verbindung sich bilden, wo ein elektrischer Gegensatz vorhanden ist, und zwischen Substanzen mit den gleichnamigen Elektricitäten ist keine chemische Verbindung möglich.

Alle Körper also, welche fähig, sich chemisch zu verbinden, sind es nur dadurch, dass sie fähig sind, elektrisch zu werden, und zwar demjenigen Körper entgegengesetzt elektrisch, mit dem sie sich eben verbinden sollen. Diese Fähigkeit der Körper aber, elektrisch zu werden, ist bei den meisten eine relative, d. h. die meisten von ihnen besitzen zwar von Natur eine vorwaltende Neigung zu dieser oder jener Art der Elektricität, zu der positiven oder negativen, wie bei den des Magnetismus fähigen Körpern es solche giebt, bei denen der eine magnetische Pol viel stärker ist, als der andere; indessen können sie auch entgegengesetzt elektrisch werden, wenn sie mit einem Körper in Wechselwirkung kommen, der mit derjenigen Elektricität, die sie selbst gewöhnlich anzunehmen geneigt sind, vorwaltend und überwiegend beladen ist, in welchem Falle sie entgegengesetzt elektrisch werden, oder die entgegengesetzte Elektricität annehmen müssen. Bringen wir z. B. Zink mit Eisen in Berührung, so nimmt das erste die positive, das letztere die negative Elektricität an. Dasselbe Eisen nimmt aber die positive Elektricität an, wenn wir es mit Kupfer oder Silber, welche Metalle sich vorwaltend negativ-elektrisch verhalten, in Berührung bringen. Wenn Schwefel sich mit Metallen verbindet, so

Digitized by Google

ist er hierbei stets negativ-elektrisch, er wird aber positiv-elektrisch, wenn er mit dem absolut negativen Sauerstoffe sich verbinden soll. Es giebt nämlich, wie die Erfahrung gelehrt hat, einige wenige einfache Körper, die nur der einen elektrischen Polarität fähig sind, die also nur elektronegativ oder elektropositiv werden können. So ist der Sauerstoff gewiss, das Fluor höchst wahrscheinlich, absolut elektronegativ, das Kalium absolut elektropositiv, wogegen das elektrische Verhalten aller übrigen elementaren Körper durch das überwiegende elektrische Verhalten desjenigen Körpers, mit dem sie in chemische Berührung kommen, bedingt wird. Dem Sauerstoffe und Fluor gegenüber werden demnach alle Körper positiv-, dem Kalium gegenüber negativ-elektrisch, wogegen dieselben Körper bald positive bald negative Elektricität annehmen werden, je nachdem der andere chemisch auf sie einwirkende Körper vorwaltende negative oder vorwaltende positive Elektricität besitzt. Durch dieses entgegengesetzte elektrische Verhalten der Körper wird also ihre elektrische Anziehung, ihre Neigung, sich mit einander zu vereinigen, d. h. ihre chemische Verwandschaft, bedingt, und eine chemische Verbindung ist demnach nur bei solchen Körpern möglich, zwischen denen ein elektrischer Gegensatz besteht; Körper mit gleichnamiger Elektricität stossen sich ab, und so haben denn auch Sauerstoff und Fluor bis jetzt noch nicht mit einander verbunden werden können. Der Schwefel wird durch die Wärme der Hand so stark negativ-elektrisch, dass die mit gleichnamiger Elektricität sich ladenden Massentheilchen desselben sich mit solcher Gewalt abstossen, dass der Schwefel unter Knistern in Stücke zerspringt. Die Stärke der elektrischen Anziehung, also auch der chemischen Verwandschaft, hängt von der Intensität der entgegengesetzten elektrischen Kräfte ab; je grösser diese ist, mit desto mehr Heftigkeit werden die Körper zur Vereinigung hinstreben, mit desto mehr Gewalt, mit desto deutlicheren Licht- und Feuererscheinungen wird diese selbst erfolgen. In dem elektrischen Funken erfolgt nicht eine Vernichtung, sondern nur eine Ausgleichung der elektrischen Kräfte, wie Säure und Base, wenn sie sich zu einem neutralen Körper verbinden, nicht vernichtet, sondern nur neutralisirt sind; die in dem durch Ueberschlagen des Funkens gebildeten Elektricum ruhenden elektrischen Kräfte können, wie Base und Säure aus dem neutralen Körper, durch zweckdienliche Mittel wieder abgeschieden, d. h. zum Auseinandertreten veranlasst werden. Wenn zwei sich entgegengesetzt elektrisch verhaltende Körper eine chemische Verbindung eingehen, so haben sich die entgegengesetzten elektrischen Kräfte zu dem Elektricum vereinigt, und soll jene chemische Verbindung aufgehoben und die Bestandtheile derselben getrennt werden, so müssen freie elektrische Kräfte darauf einwirken, die stärker sind, als diejenigen waren, welche in Folge jener chemischen Verbindung neutralisirt wurden, und durch Verstärkung jener

Digitized by Google

einwirkenden elektrischen Kräfte muss es möglich werden, jede chemische Verbindung in ihre Bestandtheile zu zerlegen.

Bei jeder chemischen Verbindung erfolgt also eine Ausgleichung der entgegengesetzten elektrischen Kräfte, durch welche die damit begabten Körper zur Verbindung hingetrieben wurden. Waren diese elektrischen Kräfte von gleicher Stärke, so ist die Ausgleichung vollständig, und der in Folge der chemischen Verbindung gebildete Körper muss indifferent, neutral, sein. So heben sich die negative Elektricität des Sauerstoffs und die positive Elektricität des Wasserstoffs in dem Verhältnisse, wie sie Wasser bilden, so gänzlich auf, dass das Product dieser chemischen Verbindung ein völlig neutrales ist. Hatte aber eine der Elektricitäten der Masse nach das Uebergewicht, oder war bei dem Aufeinanderwirken zweier zur gleichnamigen Elektricität geneigten Körper die schwächere zurückgedrängt und der entgegengesetzte jedoch minder mächtige Pol hervorgerufen, so kann keine vollständige Ausgleichung der elektrischen Kräfte erfolgen, und die chemischen Eigenschaften des aus dieser Verbindung hervorgehenden Körpers werden durch die im Uebergewichte bleibende, nicht zur Ausgleichung gelangte, Elektricität bedingt werden, er wird also bei vorwaltender positiver Elektricität eine Base, bei negativer eine Säure sein. Wenn sich 83 Kalium mit 17 Sauerstoff verbinden, so hat die positive Elektricität des ersteren das Uebergewicht, und das Product ist eine Base; wenn sich Schwefel und Sauerstoff verbinden, so wird durch die mächtige negative Elektricität des Sauerstoffs das gewöhnlich negativelektrische Verhalten des Schwefels zurückgedrängt und der positive Pol in demselben hervorgerufen, welcher jedoch die negative Elektricität des Sauerstoffs nur zum Theil sättigen kann, so dass diese überwiegend bleibt und dem Producte die Eigenschaften einer Säure ertheilt. So entstehen indifferente, basische und saure zusammengesetzte Körper. Sowie aber nur wenige einfache Körper absolut negativ oder absolut positiv sich verhalten, so sind auch nur wenige zusammengesetzte Körper absolut Säuren oder absolut Basen, sondern auch hier wird ihr Verhalten bedingt durch den zweiten Körper, mit dem sie in chemische Berührung gesetzt werden. So sind viele Metalloxyde, wie die vom Silber, Kupfer, Antimon, Zink u. s. w., den Säuren gegenüber Basen, starken Basen gegenüber Säuren, und selbst entschiedene, jedoch schwache Säuren, wie die Borsäure etc., übernehmen, starken Säuren gegenüber, die Rolle einer Base. Absolut indifferente Körper giebt es weder unter den einfachen, noch unter den zusammengesetzten, wenigstens von den ersten Ordnungen. So ist selbst das Wasser keineswegs absolut indifferent, denn es geht chemische Verbindungen ein, und bildet die sogenannten Hydrate, in welchen das Wasser mit einer Säure verbunden, wie im Schwefelsäurehydrat, basisch, mit einer Base verbunden, wie im Kalihydrat, sich wie eine Säure verhält, indem es

Digitized by Google

im ersteren Falle nur durch eine wirkliche Base, im letzteren nur durch eine wirkliche Säure aus dieser Verbindung ausgetrieben werden kann. Zwischen mehrfach zusammengesetzten Körpern aber hört jede Neigung zu chemischen Verbindungen auf, und diese sind wirklich indifferent.

Dem Obigen zufolge können wir demnach nicht, wie es die elektrochemische Theorie zu fordern scheint, die einfachen Körper in elektrisch positive und negative, und die zusammengesetzten in Basen und Säuren abtheilen, und jeden Körper in eine der beiden Abtheilungen bringen, sondern wir können sie nur nach ihrem Verhalten aneinander reihen, so dass wir bei den einfachen Körpern, nach Berzelius, mit dem absolut negativen Sauerstoff die Reihe anfangen, an diesen die vorwaltend negativ-elektrischen Körper, nach Verhältniss des Vorwaltens, anreihen, und so allmählig zu den Körpern mit vorwaltender positiver Elektricität übergehen, und die Reihe mit dem absolut positiven Kalium schliessen. Für die zusammengesetzten Körper müsste dasselbe leitende Prinzip gelten.

Wir wollen hier die nach Berzelius getroffene elektrische Anordnung der Körper folgen lassen, die aber keinesweges als eine feststehende und unabänderliche anzusehen ist, vielmehr Abänderungen erfahren muss, je richtiger das elektrische Verhalten der Körper ermittelt werden wird. So ist schon von dem Fluor erwähnt, dass das negativ-elektrische Verhalten desselben dem des Sauerstoffs fast gleich zu kommen scheine, wonach es unmittelbar an diesen angereiht werden musste, was wahrscheinlich auch von den andern sogenannten Salzbildern gelten möchte. Folgende ist demnach die Reihenfolge der einfachen Körper, beginnend mit dem absolut und in allen Verbindungen negativ-elektrischen Sauerstoff, vorschreitend zu den positiv-elektrischen Körpern, und endigend mit dem positivsten von allen, dem Kalium:

Sauerstoff	Chrom	Titan	Quecksilber	Zink	Norium
Schwefel	Vanadin	Kiesel	Silber	Mangan	Yttrium
Selen	Molybdän	Wasserstoff	Kupfer	Uran	Beryllium
Stickstoff	Wolfram	Gold	Wismuth	Cerium	Magnesium
Fluor	Bor	Osmium	Zinn	Thorium	Calcium
Chlor	Kohlenstoff	Iridium	Blei	Zirconium	Strontium
Brom	Antimon	Ruthenium	Cadmium	Aluminium	Baryum
Jod	Tellur	Platin	Kobalt	Didym	Lithium
Phosphor	Tantal	Rhodium	Nickel	Lanthan	Natrium
Arsen	Niobium	Palladium	Eisen	Erbium	Kalium.
				Tarbium	

Digitized by Google

Chemische Verwandschaft. Affinität.

Der Name Affinität wird schon von den Alchemisten gebraucht so sagt z. B. ALBERTUS MAGNUS: *sulphur propter affinitatem naturae metalla adurit,* und diese Sprachweise ist offenbar aus der damaligen Ansicht hervorgegangen, dass in den Metallen schon an sich Sulphur enthalten sei, und dass also die Verwandschaft des gemeinen Schwefels zu den Metallen auf dem in ihnen schon vorhandenen reinen Sulphur beruhe. Dies wurde dann weiter ausgedehnt, und BECHER, in der zweiten Hälfte des 17. Jahrh., stellte den chemischen Grundsatz auf, dass die Möglichkeit der Vereinigung zweier Stoffe nur auf dem Gehalte beider an einem gemeinschaftlichen Prinzipe beruhe. Je grösser dieser Gehalt, desto stärker ihre Verwandschaft. Durch BOERHAVE wurde eine Aenderung in dem Begriffe der Verwandschaft vermittelt, indem er die Auflösung der Metalle in Säuren gleichfalls der Verwandschaft zuschrieb, also, der Wortbedeutung entgegen, dem Bestreben unähnlicher Körper, sich mit einander zu verbinden, und von BOERHAVE's Zeit an wurde eigentlich erst der Ausdruck Affinität oder Verwandschaft in der Wissenschaft allgemein angewandt. Die Verwandschaft der Körper unter einander zeigte sich aber nach ihrer verschiedenen Beschaffenheit verschieden, und man suchte nun diese Verwandschaften in Form von Reihen darzustellen. ST. F. GEOFFROY publicirte zuerst im Jahre 1718 solche Verwandschaftstafeln, die auf eine für die damalige Zeit sehr vollständige und erschöpfende Art ausgeführt waren, denen bald mehrere folgten, bis die im Jahre 1775 von BERGMANN herausgegebenen alle früheren verdrängten, indem dieselben in allen Ländern als die richtigsten und vollständigsten allgemein anerkannt wurden. BERGMANN berücksichtigte bei der Lehre von der Verwandschaft viel mehr wie seine Vorgänger alle einzelnen Umstände, von welchen die Erfolge abhängen, und besonders den Einfluss der Wärme, und dies gerade war es, was seine Arbeiten über die Affinität von allen früheren unterschied. Von ihm rühren auch, um die verschiedenen Vorgänge bei der Lehre von der Verwandschaft zu bezeichnen, die Benennungen: *attractio electiva simplex, duplex* und *multiplex* her. GUYTON DE MORVEAU unternahm es dann, die einzelnen Verwandschaftsgrössen mit Zahlen zu bezeichnen. Dies dient indessen höchstens dazu, um eine Vorstellung zu geben, über die Art, wie Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandschaft vor sich gehen, denn der Wirklichkeit entsprechen sie nicht.

Dass wir heutiges Tages die chemische Verwandschaft als in dem entgegengesetzten elektrischen Verhalten der Körper beruhend annehmen, folgt aus dem bei Entwickelung der elektrochemischen Theorie Vorgetragenen. Halten wir dieses Princip streng fest, so muss die chemische Verwandschaft am stärksten sein zwischen den in der

Digitized by Google

elektrischen Reihe entferntesten Körpern, so dass diese durch näher stehende nicht aufgehoben werden kann. Dieses ist jedoch nicht immer und überall der Fall, vielmehr werden die Erfolge der chemischen Verwandschaft mitbedingt durch die Beschaffenheit der neuen Producte, deren Entstehen wieder sehr häufig von der Temperatur abhängt. Das Kaliumoxyd ist im Allgemeinen die stärkste Base; dennoch muss die Verwandschaft desselben zur Schwefelsäure derjenigen des Bariumoxydes zu derselben Säure weichen, weil in dem Augenblicke, in welchem Bariumoxyd und Schwefelsäure sich zu vereinigen Gelegenheit finden, ein völlig unauflöslicher Körper, Schwerspath, entsteht, der also aus allen Auflösungen, welche die beiden genannten Bestandtheile desselben enthalten, als Niederschlag ausscheidet. Der Kohlenstoff steht dem Sauerstoffe ziemlich nahe, so dass nicht eine starke chemische Verwandschaft zwischen beiden Körpern angenommen werden kann. Dennoch wird allen Metallen, selbst dem Kalium, der mit ihnen chemisch verbundene Sauerstoff entzogen, weil der Kohlenstoff durch seine Vereinigung mit dem Sauerstoffe Producte giebt, welche schon bei der gewöhnlichen Temperatur gasförmig sind, deren Bildung also durch Wärme sehr begünstigt und befördert wird. Im Allgemeinen gilt jedoch bei den Thätigkeits-Aeusserungen der chemischen Verwandschaft Folgendes:

1) Das Hinstreben zur Vereinigung, die chemische Verwandschaft, ist um so stärker, je grösser der elektrische Gegensatz ist, und auf der andern Seite, um so schwächer, je geringere elektrische Kräfte sich entgegenstehen.

2) Die chemische Verwandschaft ist am stärksten zwischen den elementaren Körpern, sie ist noch sehr stark zwischen den zusammengesetzten Körpern der ersten Ordnung, z. B. zwischen Säuren und Basen, sie wird schwächer zwischen den durch die Vereinigung dieser entstandenen chemischen Verbindungen, den Salzen, sie nimmt noch mehr ab bei den zusammengesetzten Körpern der dritten Ordnung, den Doppelsalzen, und scheint endlich über die Verbindungen der vierten Ordnung, wenn die Verbindungen der Doppelsalze mit Doppelsalzen noch Krystallwasser aufnehmen, nicht hinauszugehen.

3) Nur solche Körper, die zu derselben Ordnung gehören, verbinden sich mit einander, also einfache Körper mit einfachen, die zusammengesetzten Körper der ersten Ordnung nur unter einander, u. s. w. Es giebt nur wenige Ausnahmen von dieser Regel.

4) Die Körper sind dann am meisten geneigt, neue Verbindungen einzugehen, wenn sie eben aus ihrer bisherigen ausgeschieden werden, und es giebt zusammengesetzte Körper, die nicht anders entstehen können, als wenn die in die neue Verbindung eingehenden Substanzen sich, wie man es nennt, *in statu nascenti* befinden. So kann Schwefel im Wasserstoffgase geschmolzen und sublimirt werden,

Digitized by Google

ohne dass sich beide Körper zu Schwefelwasserstoff vereinigen, was jedoch in *statu nascenti* erfolgt, wenn ein Schwefelmetall, wie Schwefeleisen, durch eine Säure, wie Schwefelsäure, zersetzt wird, und der aus dem Schwefelmetalle ausscheidende Schwefel mit dem aus dem hierbei in seine Bestandtheile zerfallenden Wasser freiwerdenden Wasserstoffe im Momente des Ausscheidens zusammentrifft.

5) Die aus diesen chemischen Verbindungen hervorgehenden neuen Körper lassen um so weniger die Eigenschaften derjenigen Körper erkennen, aus denen sie zusammengesetzt sind, je grösser ihre chemische Verwandschaft, je stärker der elektrische Gegensatz war, so dass bei mächtigen Verwandschaftskräften die in die Verbindung eingehenden Substanzen gegenseitig ihre Eigenschaften einbüssen, und diese nicht mehr erkannt werden können, z. B. wenn sich Metalle mit Sauerstoff oder Chlor verbinden, oder wenn Basen und Säuren sich neutralisiren. Von durch schwache Verwandschaftskräfte gebildeten chemischen Verbindungen, in welchen noch die Eigenschaften der darin enthaltenen Körper erkennbar sind, geben die Metalllegirungen Beispiele.

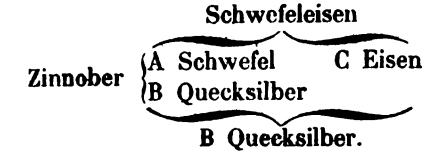
Wenn die chemische Verwandschaft in Wirksamkeit treten soll, so muss wenigstens einer der beiden Körper flüssig oder gasförmig sein; starre Körper können sich nicht chemisch mit einander verbinden. *Corpora non agunt, nisi fluida,* ist ein alter chemischer Lehrsatz. Soll eine Verbindung zwischen den einzelnen polarisirten Theilchen vor sich gehen, so müssen wenigstens die des einen Körpers beweglich sein und mit einer gewissen Leichtigkeit den andern ihre entgegengesetzten Pole zuwenden können. Diese Beweglichkeit findet aber in dem erforderlichen Maasse nur in den Flüssigkeiten statt, so dass in jedem Augenblicke neue Theile zur Thätigkeit gelangen können. Sollen sich also zwei starre Körper mit einander chemisch verbinden, so muss wenigstens einer davon in den flüssigen Zustand versetzt werden, was durch Schmelzen oder durch Auflösen geschehen kann. Alles, was die gegenseitige Berührung befördert, begünstigt auch ihr chemisches Aufeinanderwirken, also Zerkleinern der festen Massen, Durchmischung, äussere Wärme, durch welche die Cohäsionskraft geschwächt wird, u. s. w. Die durch die Wärme verminderte Cohäsion und vermehrte Ausdehnung ist der chemischen Verwandschaft jedoch nur bis zu einem gewissen Grade günstig, weil bei zu grosser Ausdehnung die Theilchen in einen zu grossen Abstand kommen. Wenn demnach die flüssigen Körper sich leicht und fast bei allen Temperaturen verbinden, so bedürfen die gasförmigen dagegen meistens der Beihülfe der Wärme, jedoch tritt bei sehr verdünnten Gasgemengen gar keine elektrochemische Wirksamkeit mehr ein, so dass das leicht entzündliche Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas in einem bis zu einem gewissen Grade verdünnten Zustande durch den elektrischen Funken nicht mehr entzündet wird.

Digitized by Google

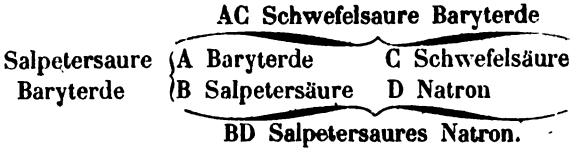
Um die verschiedenen Erfolge, welche durch die chemische Verwandschaft herbeigeführt werden, leichter übersehen zu können, hat man Abtheilungen gemacht und die mischende Verwandschaft, die einfache Wahlverwandschaft, die mehrfache Wahlverwandschaft und die disponirende Verwandschaft unterschieden.

Zu der mischenden Verwandschaft rechnet man die unmittelbare Vereinigung der Körper, ohne dass sie eine frühere Verbindung verlassen müssen, z. B. wenn Quecksilber und Schwefel sich zu Zinnober verbinden, oder Base und Säure, u. s. w.

Die einfache Wahlverwandschaft tritt ein, wenn auf eine aus 2 Körpern bestehende chemische Verbindung AB ein dritter C einwirkt, welcher zu A in einem stärkeren elektrischen Gegensatze steht, näher mit A verwand ist, als B zu A, so dass nun A, gleichsam zwischen B und C wählendt, sich mit C zu AC verbindet, wogegen B ausgeschieden wird. So wird Zinnober in der Hitze durch Eisen zerlegt, nämlich:



Die mehrfache Wahlverwandschaft begreift die Fälle, wenn zwei zusammengesetzte Körper, AB und CD, ihre Bestandtheile austauschen, wobei sich A mit C, und meistens auch B mit D verbindet. Hierbei erfolgen also Trennungen und neue Verbindungen.



Die disponirende Verwandschaft vermittelt ungemein häufig chemische Prozesse, Verbindungen wie Zersetzungen, dadurch, dass der eine vorhandene Körper sehr geneigt ist, mit einem Körper sich chemisch zu verbinden, welcher noch nicht existirt, zu dessen Bildung aber die Elemente oder Bestandtheile vorhanden sind, und die nun wirklich sich hierzu vereinigen, damit die Neigung des ersteren vorhandenen Körpers zu einer chemischen Verbindung befriedigt werde. Wenn z. B. mit Wasser verdünnte Schwefelsäure mit metallischem Zinke in Berührung kommt, so disponirt die Verwandschaft der Schwefelsäure nicht zu dem metallischen Zinke, sondern zum Oxyde desselben, um sich mit ihm zu schwefelsaurem Zinkoxyde zu vereinigen, die Bestandtheile des Wassers, Sauerstoff und Wasserstoff, auseinander zu treten, damit durch den Sauerstoff desselben Zinkoxyd gebildet werde, wogegen der Wasserstoff gasförmig entweicht. Stickstoff und

Digitized by Google

Kohlenstoff vereinigen sich bei dem Glühen thierischer Körper nur dann zu Cyan, wenn ein Körper wie Kalium oder Eisen, mit dem das Cyan grosse Neigung hat chemische Verbindungen einzugehen, vorhanden ist, oder aus andern Verbindungen ausgeschieden werden kann, welches letztere dann, z. B. die Ausscheidung des Kaliums aus der Pottasche durch die Kohle, eben deswegen wieder schon bei niedrigeren Temperaturgraden als für sich allein erfolgt, weil das Cyan, zu dessen Bildung die Elemente vorhanden sind, Verwandschaft zu dem Kalium hat. Stickstoff und Sauerstoff vereinigen sich unter günstigen Umständen leicht zu Salpetersäure, wenn basische Substanzen vorhanden sind, mit welchen die Säure Salze zu bilden strebt.

Isomerie.

Die verschiedenen Eigenschaften der auf der Erde vorkommenden Körper wird bei den einfachen durch ihre elementare Verschiedenheit, bei den zusammengesetzten durch die Verschiedenheit der in die Verbindung eingehenden Körper bedingt. Indessen wird bei gleicher elementarer Beschaffenheit schon durch eine Veränderung in der Anordnung der einfachen oder zusammengesetzten Atome, durch eine losere oder innigere chemische Verbindung, wie bei Diamant und Kohle, bei Zinnober und schwarzem Schwefelquecksilber, bisweilen eine Verschiedenheit in den Eigenschaften der Körper hervorgebracht, die wir mit Berzelius mit dem Namen Isomerie bezeichnen. Isomerische Körper sind demnach solche, die bei gleicher chemischer Beschaffenheit verschiedene Eigenschaften besitzen, und man hat zu denselben ursprünglich auch solche gerechnet, bei denen, wie bei der geglühten und der nicht geglühten Phosphorsäure, später wirkliche chemische Verschiedenheit nachgewiesen worden ist, so dass für die unorganischen Körper kaum noch wirkliche Isomerie angenommen werden kann. Für organische Gebilde muss sie aber, soweit unsere jetzigen Kenntnisse reichen, angenommen werden, dass nämlich die in der belebten Natur herrschende unbekannte Kraft das Vermögen besitze, aus denselben Elementen in völlig gleichen Verhältnissen Gebilde zu schaffen, die hinsichtlich ihres Verhaltens und ihrer Eigenschaften ganz und gar verschieden sind. Sind bei zusammengesetzten Körpern zwar die procentlichen aber nicht die Atom-Verhältnisse gleich, wie z. B. bei den Kohlenwasserstoffverbindungen, CH^2,C^2H^4,C^4H^8,C^8H^{16} u. s. w., so nennt man diese Körper polymerische.

Cohäsion und Adhäsion.

Wir haben diejenige Kraft, durch welche die verschiedenen Körper zur chemischen Verbindung hingetrieben werden, chemische Verwand-

Digitized by Google

schaft genannt, und den zwischen den Körpern bestehenden elektrischen Gegensatz als das Grundprincip der chemischen Verwandschaft bezeichnet. Wenn nun aber die chemische Verwandschaft befriedigt, der elektrische Gegensatz ausgeglichen ist, so ist das Fortbestehen der neuen chemischen Verbindung als gleichartige Masse nothwendig, damit nicht ein Zerfallen in gleichartige Theile erfolge. Um diesen Erfolg zu erklären, hat man noch eine besondere Kraft, die Cohäsion, angenommen. Unter Cohäsion oder Zusammenhangsverwandschaft versteht man also diejenige Kraft, welche das Bestehen einer gleichförmigen Masse, das Zusammenhalten gleichartiger Theilchen bedingt und möglich macht, und die, wenn sie aufgehoben oder überwunden werden soll, einen gewissen mechanischen Druck oder Stoss erfordert, der um so stärker sein muss, je grösser die Zusammenhangsverwandschaft ist. Dieselbe äussert sich aber nicht allein bei festen, sondern auch bei flüssigen Körpern, die sich in kleinen Massen zu Tropfen gestalten, ja wir haben Gründe, selbst noch bei gasförmigen Körpern Cohäsion anzunehmen.

Der Cohäsion wirkt die Wärme entgegen. Die festen Körper werden im Allgemeinen in der Wärme weich oder flüssig, oder selbst, wie die flüssigen Körper unmittelbar, gasförmig.

Aber auch zwischen ungleichartigen Körpern findet eine gewisse Anziehungskraft statt, die wir Adhäsion nennen. Dieselbe äussert sich durch Vereinigung verschiedenartiger Körper zu einem ungleichartigen Ganzen, dem Gemenge oder mechanischen Gemische. Auch sie zeigt sich bei gasförmigen, flüssigen und festen Körpern. Die atmosphärische Luft ist ein Gemenge gasförmiger Körper von verschiedenem specifischen Gewichte, die aber nicht, wie es das letztere erfordern würde, übereinander gelagerte Schichten, sondern ein durchaus gleichförmiges Gemenge bilden. Oel und Wasser geben beim Durchschütteln ein milchartiges gleichförmiges Gemische, aus dem erst nach einiger Zeit das specifisch leichtere Oel als oben aufschwimmende Schicht sich absondert. Feiner Staub adhärirt auch an umgekehrten Flächen fester Körper.

Stöchiometrie.

Stöchiometrie ist die Lehre von der Gesetzmässigkeit bestimmter Verhältnisse, in welchen die wägbaren Körper sich zu einer chemischen Verbindung vereinigen. Die Philosophen des Alterthums haben zwar schon die Meinung ausgesprochen, dass eine solche Gesetzmässigkeit obwalte, die Ueberzeugung von der Richtigkeit dieser Annahme konnte aber nur auf experimentellem Wege gewonnen werden. Von allen chemischen Verbindungen erkannte man zuerst bei den Salzen

Digitized by Google

ein constantes Zusammensetzungsverhältniss. Homberg suchte schon im Jahre 1699 auszumitteln, wie viel von verschiedenen Säuren erforderlich sei, um dieselbe Quantität Weinsteinsalz (kohlensaures Kali) zu neutralisiren; er fand jedoch erst spät Nachfolger. Bergmann beschäftigte sich von 1775 an mit der Analyse der Salze, Kirwan von 1780 an mit der Bestimmung ihres Zusammensetzungsverhältnisses, jedoch waren ihre quantitativen Bestimmungen nicht genau genug. Wenzel, 1740 zu Dresden geboren, zeigte sich nicht allein geschickter in der quantitativen Zerlegung der Salze, sondern auch scharfsichtiger in der Erkennung der hierbei obwaltenden Regelmässigkeiten. Wenzel's Untersuchungen waren besonders auf die Erklärung des Phänomens gerichtet, dass zwei neutrale Salze, wenn sie sich gegenseitig zersetzen, Producte geben, welche gleichfalls neutral sind, dass durch die Zersetzung also der Zustand der Neutralität nicht aufgehoben wird. Er wies die Ursache dieser Erscheinung in dem Umstande nach, dass die verschiedenen Mengen der verschiedenen Alkalien oder Erden, welche ein und dasselbe Gewicht einer Säure neutralisiren, auch von jeder andern Säure eine gleiche Menge zur Neutralisation bedürfen; mit andern Worten, dass die relativen Verhältnisse zwischen gewissen Quantitäten von Alkalien oder Erden, welche eine gegebene Menge von einer und derselben Säure sättigen, sich allezeit und bei allen andern Säuren gleichbleiben. Wenzel sah aber auch die hieraus sich ergebenden Folgerungen ein, dass nämlich die Zusammensetzung der neutralen Salze bestimmten Gesetzen unterliege, in der Art, dass man die Zusammensetzung vieler vorausbestimmen könne, dass diese Gesetzmässigkeit eine Controlle bilde für die quantitativen Analysen der neutralen Salze, und dass die Uebereinstimmung zwischen der berechneten und der direct gefundenen Zusammensetzung eine Bürgschaft für die Richtigkeit sei. Wenzel hatte somit den Weg gebahnt, die Zusammensetzung aller Neutralsalze aus der Analyse weniger vorauszubestimmen; seine Untersuchungen gaben bereits den Beweis dafür, dass hierzu nur die genaue Analyse der Salze von einer Base mit allen Säuren, oder von einer Säure mit allen Basen erforderlich sei. Doch wurden seine Arbeiten zu jener Zeit wenig beachtet, welches Missgeschick aber auch seinen nächsten Nachfolger traf, nämlich Jeremias Benjamin Richter, in Berlin, wo er auch 1807 starb. Seine Arbeiten gehören der Zeit von 1789 bis 1802 an; sie fielen also noch in die Zeit, wo die antiphlogistische Theorie, namentlich in Deutschland, der Gegenstand vielfacher Streitigkeiten war, und wo die Chemiker anderweitigen theoretischen Bestrebungen nur wenig Aufmerksamkeit schenkten. Hindernd wirkte aber auch der Mangel an nöthiger Schärfe Hinsichts der experimentellen Angaben Richter's und die Ungenauigkeit der quantitativen Analysen. Richter stellte die relativen Gewichtsmengen, in welchen sich die Säuren und die Basen mit einander verbinden, in Form von Reihen

Digitized by Google

zusammen. Die Gewichtsmengen aller alkalischen und erdigen Basen, welche einerlei Menge einer gewissen Säure, z. B. 1000 Gewichtstheile Schwefelsäure, neutralisiren, nannte er die Massenreihe oder auch die Neutralitätsreihe der Basen. Eben so suchte er auch die Massenreihe oder Neutralitätsreihe für die verschiedenen Säuren in Bezug auf dieselbe Menge einer Base. Hieraus lässt sich die Zusammensetzung aller aus der Vereinigung dieser Basen und Säuren entstehenden Neutralsalze berechnen. Von Richter ist auch der Name Stöchiometrie, Messkunst chemischer Elemente (von στοιχειον, Grundstoff, und μετρον, Maass), in die Wissenschaft eingeführt worden.

Diese bei den Salzen nachgewiesene Gesetzmässigkeit wurde aber keinesweges als auf diese eingeschränkt betrachtet; vielmehr liefern schon Bergmann's umfassende Arbeiten über die Zusammensetzung der Salze, seine Bemühungen, den Gehalt an Phlogiston in den verschiedenen Metallen zu bestimmen, wobei er zu dem Satze gelangte: *Phlogisti mutuas quantitates praecipitantis et praecipitandi esse inverse proportionales,* nämlich bei der Ausfüllung eines Metalls aus seiner neutralen Lösung durch ein anderes, den Beweis, dass seiner Meinung zufolge sämmtliche chemische Verbindungen nur nach einem einzigen, oder doch nur nach sehr wenigen, aber constanten, Zusammensetzungsverhältnissen der Bestandtheile erfolgen könnten. Auch Lavoisier hat diese Frage nie in Zweifel gestellt, wofür ja seine musterhaften Bestrebungen, die quantitative Zusammensetzung so vieler Körper zu bestimmen, den vollgültigsten Beweis geben. Er betrachtete sogar den Umstand, dass chemische Verbindungen nur in wenigen und bestimmten Proportionen statthaben können, als ein wesentliches Kennzeichen einer chemischen Verbindung, und er unterschied Auflösung *(dissolution)*, welche, die Natur des aufgelösten Körpers verändernd, nur bestimmte und unveränderliche Proportionen zulässt, von der Lösung *(solution)*, welche in allen Verhältnissen statthaben kann.

So schien es um 1800 allgemein, dass sich die Bestandtheile nur in wenigen und bestimmten Proportionen zu chemischen Verbindungen vereinigen, als Berthollet zu zeigen suchte, dass die thätigen Kräfte nicht so zahlreich seien, wie man nach der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen voraussetzen könnte, dass vielmehr wahrscheinlich letztere durch die Wirkung einer und derselben Grundkraft hervorgebracht würden, sowie die Kraft, durch welche die Körper von der Erde angezogen werden, dieselbe ist, welche die Planeten in ihren Bahnen um die Sonne erhält. Der vorgebliche Unterschied zwischen Lösung und Auflösung bestehe in nichts anderem, als in den verschiedenen Graden von Kraft einer und derselben Affinität, indem der Grad der ersteren viel schwächer als der der letzteren sei. Die Elemente beobachten nach Berthollet ein Maximum und ein Minimum, über welches hinaus sie sich nicht verbinden können; aber zwischen diesen Grenzen

Digitized by Google

können sie es in allen Proportionen. Wenn dennoch bestimmte und unveränderliche Grenzen sich zeigen, so hängt dies von andern Umständen, von der Cohäsion, wodurch die Verbindung die Neigung erhält, fest zu werden, und von der Expansion, wodurch sie in den gasförmigen Zustand übergeht, ab. BERTHOLLET zeigte auf eine entscheidende Weise, dass die Intensität der chemischen Thätigkeit der Körper unter einander nicht allein von dem Grade ihrer Verwandschaft herrühre, sondern dass sie auch von der Quantität des sie ausübenden Körpers, d. h. von der Masse, abhänge. Wenn z. B. der Körper A von 1B mit einer Kraft = 10 angezogen wird, so wird dasselbe A von 2B mit einer Kraft = 20, und von 10B mit einer Kraft = 100, oder überhaupt mit einer Kraft angezogen, welche dem Producte aus der ursprünglichen Verwandschaft in die Gewichtseinheit des Körpers B gleich ist. Dieses Product nennt BERTHOLLET die chemische Masse, oder das chemische Moment. Durch Vermehrung der mechanischen Masse eines Körpers kann also das ersetzt werden, was ihm an ursprünglicher Verwandschaftsstärke abgeht. Hieraus folgt also, dass zwei mit einander verbundene Körper, A und B, durch einen dritten, C, mag seine Verwandschaft auch zu A noch so gross sein, nicht vollständig getrennt werden können, sondern dass von AB eine dem chemischen Momente von AB angemessene Menge verbunden bleiben muss, und dass vollständige chemische Trennungen wie Verbindungen in bestimmten Verhältnissen nur durch die Cohäsions- und Expansionskraft bewirkt werden. Das Erstere findet in der That statt, wenn die in chemische Wirksamkeit tretenden Körper in der angewandten Flüssigkeit sämmtlich auflöslich sind, also in gegenseitiger Berührung bleiben, z. B. salzsaures Kupferoxyd (Kupferchlorid) und Schwefelsäure, wonach beide, B und C, gegen A elektronegative Körper (Salzsäure und Schwefelsäure) sich untereinander abstossen, sich also gegenseitig hindern an der Vereinigung mit A (Kupferoxyd), und in dem angeführten Beispiele salzsaures und schwefelsaures Kupferoxyd, freie Salzsäure und freie Schwefelsäure, neben einander in der Flüssigkeit bestehen müssen. Wenn Verbindungen durch Auswaschen mit Wasser allmählig zersetzt werden, und wenn BERTHOLLET hierbei Producte erhielt, in welchen er die Bestandtheile in allen möglichen Verhältnissen vorfand, so sind dies nicht einzelne chemische Verbindungen, sondern Gemenge von mehreren. Mit ganz besonderem Erfolge bekämpfte schon damals PROUST, 1755 zu Angers in Frankreich geboren, sehr viele Jahre hindurch als Professor in Madrid lebend, wo für ihn ein prachtvolles Laboratorium mit seltenem Luxus eingerichtet worden war, später in Frankreich in grosses Elend gerathend bis zum Jahre 1816, in welchem er als Mitglied der Akademie der Wissenschaften in Paris aufgenommen wurde, die Ansichten BERTHOLLET's, und sprach es als seine Ueberzeugung aus, dass alle Naturkörper von einer ewigen Weisheit nach Maass und

Digitized by Google

Gewicht erschaffen seien. Durch seine Untersuchungen hat Proust es ausser Zweifel gesetzt, dass die Metalle sowohl mit dem Schwefel als mit dem Sauerstoffe nur eine oder zwei Verbindungen in bestimmten und unveränderlichen Proportionen hervorbringen, und dass die Zwischenstufen nur Gemenge seien.

Dalton versuchte dann zuerst, die verschiedenen Mengen des einen Bestandtheils, welcher sich mit einem andern in verschiedenen Verhältnissen zu verbinden vermag, auf eine constante Gewichtsmenge des letzteren zu beziehen, und wurde dadurch der Begründer des Gesetzes von den multiplen Proportionen. Er gab im Jahre 1807 eine Tabelle heraus über die relativen Mengen, in welchen die Körper sich vorzugsweise verbinden, oder über die relativen Gewichte ihrer Atome. Eine vollständigere Ausführung gab er in seinem Neuen System der chemischen Philosophie, 1808 — 1810. Hiernach sind die Körper aus kleinen Theilchen, die keine weitere Zertheilung zulassen, aus Atomen, zusammengesetzt, und eine Verbindung entsteht aus dem Aneinanderlagern sehr weniger Atome eines Bestandtheils an sehr wenige Atome des andern. Als das am häufigsten Vorkommende nahm Dalton an, es verbinde sich 1 Atom des einen Bestandtheils mit 1, dann aber auch mit 2 oder 3 Atomen des andern Bestandtheils. Ebenso kann sich 1 Atom eines zusammengesetzten Körpers mit 1, 2, 3 Atomen eines andern zusammengesetzten Körpers verbinden. Das Zusammensetzungsverhältniss der Bestandtheile in der Verbindung giebt dann die relativen Gewichte von den Atomen der Bestandtheile. Die Atome der einzelnen elementaren Körper sind hiernach durch ihr Gewicht, vielleicht auch durch ihre Gestalt unterschieden. Diese Atome lagern sich, wenn sie Verbindungen bilden, neben einander, und nehmen im Augenblicke der Trennung ihre frühere Eigenschaft wieder an. Dalton theilte auch eine Tafel der Atomgewichte von 37 einfachen Körpern mit, wobei er den Wasserstoff als Einheit annahm. Nach Dalton war es zunächst Thomson, der eine Tafel der Atomgewichte von 23 Säuren und Basen berechnete, die jedoch später durch Berzelius als ungenau nachgewiesen wurde. Viel genauer und reichhaltiger war eine Tabelle, die bald nachher, 1814, von Wollaston zusammengestellt wurde, und die aus den besten damaligen quantitativen Bestimmungen, worunter viele bereits von Berzelius, abgeleitet worden war. Wollaston wich darin von Dalton ab, dass er nicht wie dieser das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit wählte, sondern das des Sauerstoffs = 10 setzte, und darauf die Atomgewichte der andern Substanzen bezog. Er gebrauchte den Ausdruck Aequivalent, wie H. Davy Proportionalzahl für Atomgewicht.

Auch für die gasförmigen Körper stellte sich eine gleiche Gesetzmässigkeit Hinsichts der Raumverhältnisse heraus, in welchen sie sich miteinander verbinden. Für Sauerstoffgas waren schon früher von

Digitized by Google

Priestley, Lavoisier, Fourcroy und Vauquelin und Seguin bei ihrer Vereinigung zu Wasser Verhältnisse beobachtet worden, die dem einfachen 1 : 2 sehr nahe kamen; Gay-Lussac wies aber erst 1805, bei einer gemeinschaftlich mit Alexander v. Humboldt unternommenen Arbeit über Eudiometrie, durch entscheidende Versuche nach, dass genau 1 Volum Sauerstoffgas sich mit 2 Volumen Wasserstoffgas zu Wasser verbinden. Bei Fortsetzung dieser Versuche fand Gay-Lussac im Jahre 1808, dass im Allgemeinen, wenn zwei gasförmige Körper sich mit einander vereinigen, dies immer in der Art geschieht, dass die Volume in einem einfachen Verhältnisse zu einander stehen, und dass ferner das Volum des Products einer solchen Verbindung, wenn es gasförmig ist, zu der Summe der Volume der Bestandtheile gleichfalls in einem einfachen Verhältnisse steht, dass es entweder der Summe der Volume der Bestandtheile gleich ist, oder ½ oder ⅓ u. s. w. davon. So vereinigen sich z. B. 1 Vol. Stickstoff- und 1 Vol. Sauerstoffgas zu 2 Vol. Stickstoffoxydgas, 1 Vol. Stickstoffgas und 3 Vol. Wasserstoffgas zu 2 Vol. Ammoniakgas, 1 Vol. Stickstoffgas und 2 Vol. Sauerstoffgas zu 2 Vol. Stickstoffoxydulgas u. s. w. Wenn es nun nach Dalton hinsichtlich der Zusammensetzung nach Gewicht allgemein wahr ist, dass chemische Verbindungen überhaupt nach einfachen Verhältnissen der Atomgewichte ihrer Bestandtheile zusammengesetzt sind, dass in Verbindungen nach mehrfachen Verhältnissen auf 1 Atomgewicht des einen Bestandtheils einfache Multipla des Atomgewichts des andern Bestandtheils enthalten sind, wenn es andrerseits nach Gay-Lussac wahr ist, dass solche Regelmässigkeiten auch für die Verbindungen gasförmiger Körper nach Volumen gelten, so folgt hieraus, dass 1 Vol. eines Gases zugleich 1 Atomgewicht desselben ist, dass gleiche Volume verschiedener Gase im Verhältnisse ihrer Atomgewichte schwer sind, dass also die specifischen Gewichte der Gase auch ihre Atomgewichte sind, oder doch in einem einfachen Verhältnisse dazu stehen.

Vorzüglich war es wieder Berzelius, der durch seine erfolgreichen Untersuchungen diesen Theil der Chemie zu der Höhe erhob, auf dem er sich heutigen Tages befindet, so dass Berzelius als der Schöpfer der heutigen Stöchiometrie zu betrachten ist. Seine hierauf bezüglichen Arbeiten haben aber schon viel früher angefangen, zu denen er zum Theil bei Bearbeitung der ersten Ausgabe seines Lehrbuchs der Chemie, welche 1808 erschien, veranlasst wurde, als er bei dieser Gelegenheit Richter's Schriften durchsah. Er sah ein, dass die erste Grundlage zur Anwendbarkeit der Richter'schen Berechnungsmethode in möglichst scharfen Analysen einiger Salze gesucht werden müsse, und er begann an dieser Feststellung der stöchiometrischen Elemente zu arbeiten, noch ehe Dalton's Entdeckung der multiplen Proportionen, noch Gay-Lussac's Volumverhältnisse zur allgemeineren Kenntniss gekommen

Digitized by Google

waren. Als dies geschah, war Berzelius schon in dem Besitze von aus seinen Analysen gewonnenen Resultaten, durch welche jene Ansichten auf eine ausgezeichnete Weise bestätigt wurden. Wo dies nicht der Fall war, wo Analyse und Rechnung nicht übereinstimmten, da sah er in jeder noch so kleinen Differenz das Kennzeichen eines begangenen Beobachtungsfehlers, und lernte durch häufige Wiederholung der Versuche nach verschiedenen Methoden die begangenen Fehler kennen und vermeiden. Hierdurch hat Berzelius die analytische Chemie zu einer Stufe der Vollkommenheit erhoben, welche sie ohne diese Controlle, ohne seinen Scharfsinn in der Auswahl der zweckmässigsten Methoden, und in der Auffindung neuer Hülfsmittel, und ohne seine bewundernswürdige Ausdauer nie erreicht haben würde. Auf diese Weise hat sich Berzelius auch dadurch ein unvergängliches Verdienst erworben, dass er die Atomgewichte aller einfachen Körper, alle stöchiometrischen Elemente, möglichst scharf festzustellen suchte, und die hierzu nöthige Reihe von Arbeiten von einer Ausdehnung, wie sie kaum bei Lösung irgend eines andern wissenschaftlichen Problems wieder vorgekommen, ist von ihm mit einer Genauigkeit ausgeführt, dass seine Bestimmungen für immer die leitenden bleiben werden, und die in der neuesten Zeit nöthig gewordenen Berichtigungen einzelner Bestimmungen nicht sehr bedeutend sind.

Wenn wir uns eine Vorstellung von der Ursache der festen Proportionen machen wollen, so müssen wir annehmen, dass die Theilbarkeit der Materie eine gewisse Grenze habe, die sie nicht überschreitet, dass also die Körper aus kleinsten Theilchen, Atomen, zusammengesetzt sind. Wir nennen also Atome die kleinsten, nicht weiter theilbaren Theilchen der Materie, welche für uns nicht mehr wahrnehmbar sind, über deren Grösse und Gestalt wir demnach nichts mehr bestimmen können. Die Grösse der zusammengesetzten Atome indessen muss sehr verschieden sein, nach der Anzahl der elementaren Atome, welche in das zusammengesetzte Atom eingehen, denn das Atom $A + 2B$ muss grösser sein, als das Atom $A + B$. Die zusammengesetzten Atome unterscheiden sich nach der Anzahl der Verbindungen in zusammengesetzte Atome der ersten, zweiten, dritten und vierten Ordnung. Die zusammengesetzten Atome der ersten Ordnung bestehen aus elementaren Atomen, die der zweiten Ordnung aus den zusammengesetzten Atomen der ersten Ordnung, die der dritten aus denen der zweiten, u. s. w. So sind Kali, Thonerde und Schwefelsäure, aus Kalium und Sauerstoff, Aluminium und Sauerstoff, Schwefel und Sauerstoff bestehend, zusammengesetzte Atome der ersten Ordnung. Vereinigen sich Kali und Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kali, Thonerde und Schwefelsäure zu schwefelsaurer Thonerde, so sind dies zusammengesetzte Atome der zweiten Ordnung. Gehen schwefelsaures Kali und schwefelsaure Thonerde eine weitere Verbindung ein, um ein

Digitized by Google

Doppelsalz, schwefelsaures Thonerde-Kali, Alaun, zu bilden, so giebt dies zusammengesetzte Atome der dritten Ordnung. Verbinden sich endlich Doppelsalze, wie schwefelsaures Kupferoxydkali und schwefelsaures Nickeloxydkali, mit einander, so haben wir zusammengesetzte Atome der vierten Ordnung, und über diese hinaus scheint, wenigstens in unsern Laboratorien, keine chemische Verwandschaft mehr statt zu finden.

Wir kommen nun auf die Verhältnisse, in welchen sich einfache und zusammengesetzte Atome in der unorganischen Natur, nach den bisher gemachten Erfahrungen, verbinden.

A. Verhältnisse, nach welchen sich die Atome einfacher Körper verbinden.

1) Ein Atom von einem Elemente verbindet sich mit 1, 2, 3 u. s. w. Atomen eines andern Elements. Welches die höchste Anzahl von Atomen ist, die sich auf diese Weise mit 1 At. verbinden können, ist unbekannt. Bei den am besten untersuchten Sauerstoff- und Schwefelverbindungen geht die Anzahl der Atome nur bis 3, selten bis 4, und noch seltener bis 5; noch höhere Verbindungsstufen kommen nur als Ausnahmen vor. Gewöhnlich ist das elektropositive Element die Einheit, mit welcher sich das elektronegative Element in multiplen Verhältnissen verbindet; jedoch findet auch, wenn gleich selten, das Entgegengesetzte statt. Bei Elementen, zwischen denen eine starke Anziehungskraft waltet, ist die einfache Verbindung von 1 At. jedes Elements gewöhnlich die festeste, z. B. 1 At. Kalium, Natrium, Baryum u. s. w. mit 1 At. Sauerstoff. Bei Elementen, die sich gegenseitig nur schwach anziehen, ist die Verbindung, in welche das negative Element in dem höchsten multiplen Verhältnisse eingeht, gewöhnlich die festeste, z. B. 1 At. Schwefel, 1 At. Selen etc. mit 3 At. Sauerstoff.

2) Zwei Atome eines Elements können sich mit 1, 3, 5 und 7 Atomen eines andern Elements verbinden, und auch hier ist es gewöhnlich das elektronegative Element, welches die 1, 3, 5 und 7 ausmacht, z. B. 2 At. Chlor mit 1, 3, 5 und 7 Atomen Sauerstoff. Nicht immer kommen alle Verbindungsstufen vor, oder sie sind wenigstens nicht bekannt, z. B. 2 At. Phosphor mit 1, 3 und 5 At. Sauerstoff; 2 At. Arsen mit 3 und 5 At. Sauerstoff; 2 At. Aluminium oder Baryllium mit 3 At. Sauerstoff.

Nicht selten kommen jedoch beide unter 1 und 2 angeführten Verhältnisse bei den Verbindungen eines und desselben Elements vor. So verbindet sich 1 At. Mangan mit 1, 2 und 3 At. Sauerstoff zu Manganoxydul, Mangansuperoxyd und Mangansäure, in dem Manganoxyd und der Mangansäure sind aber 2 At. Mangan mit 3 und 7 At. Sauer-

Digitized by Google

stoff verbunden. Das Eisenoxydul ist eine Verbindung von 1 At. Eisen mit 1 At. Sauerstoff, das Eisenoxyd aber von 2 At. Eisen mit 3 At. Sauerstoff. Dieselben Verhältnisse zeigen sich bei den Verbindungen des Kobalt und Nickel mit Sauerstoff. In den 3 Verbindungsstufen des Antimons mit Sauerstoff sind 2 At. Antimon mit 3, 4 und 5 At. Sauerstoff verbunden zu Antimonoxyd, antimoniger Säure und Antimonsäure.

B. Verhältnisse, in welchen sich zusammengesetzte Atome verbinden.

Wenn sich zwei zusammengesetzte Atome der ersten Ordnung zu einem zusammengesetzten Atom der zweiten Ordnung verbinden, so folgen sie denselben Gesetzen, welche für die einfachen Atome angeführt sind, aber mit Einschränkungen, welche verhindern, dass sie sich in so vielen Verhältnissen verbinden, als ohne jene denkbar wären. Die Einschränkungen rühren davon her, dass, wenn sich zusammengesetzte Atome verbinden, sie entweder den elektronegativen oder seltener den elektropositiven Bestandtheil gemeinschaftlich haben, und die Verhältnisse, in welchen sich dann diese Atome vereinigen, werden von dem gemeinschaftlichen Elemente auf eine solche Weise bestimmt, dass die Quantität des gemeinschaftlichen Elements in dem andern sich auf eine der folgenden Arten verhält:

1) Wie sich 1 verhält zu 1; 2, 3, 4, 5, 6 u. s. w., d. h. das eine ist ein Multiplum mit einer ganzen Zahl von dem andern.

Dieses ist das gewöhnliche Verhältniss, und es findet sich in weit mehr als $^9/_{10}$ der bekannten Fälle. So verhält sich der Sauerstoff in der Base, z. B. im Kali, Natron, Eisenoxydul u. s. w. zu dem Sauerstoffe in der unterchlorichten Säure wie 1 zu 1, in der schweflichten Säure wie 1 zu 2, in der Schwefelsäure wie 1 zu 3, in der Untersalpetersäure (?) wie 1 zu 4, in der Salpetersäure wie 1 zu 5, in der Ueberchlorsäure wie 1 zu 7. Dieses Verhältniss waltet im Allgemeinen bei den neutralen Salzen, die sogleich eine Veränderung Hinsichts der Neutralität erfahren, wenn die Sauerstoffmenge sich ändert, wenn ein neutrales Oxydulsalz, z. B. schwefelsaures Eisenoxydul, Gelegenheit hat, aus der Luft mehr Sauerstoff aufzunehmen. In den basischen und sauren Salzen wird eben wegen der aufgehobenen Neutralität das Verhältniss des Sauerstoffs in der Base zu dem Sauerstoffe in der Säure ein sehr wechselndes, und wird dasselbe durch die Menge der möglichen basischen und sauren Salze bedingt. Hinsichtlich der neutralen Salze wird hierbei angenommen, dass 1 At. Säure von 1 At. Base neutralisirt wird, wodurch die Anzahl der die Säure constituirenden elementaren Atome, und umgekehrt die der Base bestimmt wird. So besteht die unterschweflichte Säure nicht aus 1 At. Schwefel und

Digitized by Google

1 At. Sauerstoff, sondern aus 2 At. von jedem der beiden Elemente, weil die aus 2 At. Schwefel und 2 At. Sauerstoff zusammengesetzte Säure in den neutralen Salzen 1 At. Base aufnimmt. Aus denselben Gründen kann das Ammoniak nicht aus 1 At. Stickstoff und 3 At. Wasserstoff bestehen, sondern es sind 2 At. des ersteren mit 6 At. des letzteren verbunden.

Für die organischen Säuren und andere wie Säuren sich verhaltende organische Substanzen scheint der Satz, dass 1 At. Säure von 1 At. Base neutralisirt werde, nicht allgemein gültig zu sein, so dass es organische Säuren zu geben scheint, welche 2, 3, 4 und 5 At. Base in den neutralen Salzen mit sich verbinden.

2) Wie sich verhält 2 zu 1, 3 und 5.

Dieses Verhältniss findet sich bei einigen derjenigen Säuren, in welchen 2 At. Radical in den verschiedenen Säuerungsstufen 1, 3 oder 5 At. Sauerstoff aufnehmen, und die 2 At. Sauerstoff in der Base, d. h. 2 At. Base, erfordern, um neutrale Salze zu bilden. So verhält sich der Sauerstoff der Base in den neutralen Salzen zu dem Sauerstoffe der unterphosphorichten Säure wie 2 zu 1, der phosphorichten und arsenichten Säure wie 2 zu 3, der Phosphorsäure und Arsensäure wie 2 zu 5. Bei der Phosphorsäure werden die Gründe dargelegt werden, welche zu der Annahme Veranlassung geben, dass in den neutralen phosphorsauren Salzen 3 At. Base mit 1 At. Säure vereinigt sind, wodurch dann noch ein drittes Verhältniss, nämlich wie 3 zu 5, angenommen werden müsste. Hinsichtlich der basischen und sauren Salze gilt das bei dem vorigen Satze Angeführte gleichfalls.

Mehrere ähnlich zusammengesetzte Säuren, nämlich aus 2 At. Radical mit Sauerstoff, wie die Säuren des Stickstoffs, des Chlors, Broms, Jods, Mangans, befolgen, wenn sie sich mit Basen verbinden, nicht dieses Verhältniss, sondern das erstere.

Was von den zusammengesetzten Atomen der ersten Ordnung angeführt ist, gilt auch, wenn zusammengesetzte Atome der zweiten Ordnung sich zu zusammengesetzten Atomen der dritten Ordnung verbinden.

Wenn dem Bisherigen zufolge bestimmte Proportionen bestehen, in welchen die Atome sich chemisch mit einander verbinden, wenn ferner diese Proportionen durch Zahlen ausgedrückt werden sollen, um dieselben anzuwenden und zu benutzen, so muss nothwendig das Atomgewicht eines elementaren Stoffes als Einheit angenommen werden, um die Atomgewichte der übrigen Stoffe hiermit vergleichbar zu machen. Dalton, der Begründer der multiplen Verhältnisse, nahm den Wasserstoff als Einheit an, was auch noch heut zu Tage von mehreren Chemikern befolgt wird, weil das Atomgewicht des Wasserstoffs das kleinste ist, und einige Erfahrungen darauf hindeuteten, dass die Atomgewichte aller übrigen elementaren Körper Multipla mit einer gan-

Digitized by Google

zen Zahl seien, z. B. Sauerstoff 8, Kohlenstoff 6. Indessen hat sich diese Annahme als durchgehende Regel bis jetzt keinesweges bestätigt, und die Mehrzahl der Chemiker nimmt nach dem Vorgange von Berzelius den Sauerstoff, ihn mit 100,000 bezeichnend, als Einheit an, weil derselbe als der unter allen Umständen elektronegative, und überhaupt elektronegativste Stoff fast mit allen übrigen Elementen feste Verbindungen eingeht, von denen fast die meisten eine genaue Zerlegung in ihre Bestandtheile gestatten, so dass diese zur unmittelbaren Bestimmung der Atomzahl des mit dem Sauerstoff verbundenen Elements benutzt werden kann.

Wir haben weiter oben gesehen, dass 1 Volum eines Gases zugleich 1 Atomgewicht desselben ist, ferner, dass 1 Volum oder Atomgewicht Sauerstoffgas sich mit 2 Volumen oder Atomgewichten Wasserstoffgas zu Wasser verbindet, endlich aber auch, dass bei Elementen, zwischen denen eine starke Anziehungskraft waltet, die einfache Verbindung von 1 At. jedes Elements gewöhnlich die festeste ist. Eine solche feste Verbindung ist aber unbezweifelt das Wasser, was auch von vielen andern Verbindungen gasförmiger Körper gilt, die, wie der Wasserstoff, niemals als 1, sondern stets als 2 Volume, wie Stickstoff, Chlor u. s. w., in chemische Verbindungen eingehen. Dies nöthigte dazu, bei diesen Körpern 2 Volume erst als 1 At. zu betrachten, wofür Berzelius die Benennung Doppelatom in die Wissenschaft einführte. Da nun die 2 Volume oder das Doppelatom Wasserstoff in seiner Verbindung mit 1 Vol. oder 1 At. Sauerstoff nur eben soviel gilt als 1 At. Kalium, Natrium, so ist jetzt der schon früher in die Wissenschaft eingeführte Name Aequivalent, chemisches Aequivalent, fast ganz allgemein angenommen worden, um die Verhältnisse zu bezeichnen, in welchen sich die Elemente mit einander verbinden. Das Wasser besteht also z. B. aus gleichen Aequivalenten Wasserstoff und Sauerstoff, das Stickstoffoxydul aus gleichen Aequivalenten Stickstoff und Sauerstoff u. s. w., wo Berzelius sich des Ausdrucks Doppelatom Wasserstoff mit 1 At. Sauerstoff, und Doppelatom Stickstoff u. s. w. bediente.

Sollen nun die relativen Gewichte der einfachen Atome und Aequivalente bestimmt werden, so ist es bei den gasförmigen Körpern, deren specifische Gewichte durch genaue Wägungen ermittelt sind, am einfachsten, diese mit einander zu vergleichen. Nach den Versuchen von Dumas und Boussingault ist das specifische Gewicht des Sauerstoffgases, — das spec. Gewicht der atmosphärischen Luft als Einheit angenommen —, = 1,1057, das des Wasserstoffgases 0,0688. Da nun die stöchiometrische Zahl, das Atomgewicht, des einen dieser Stoffe, des Sauerstoffs, bekannt ist, nämlich als Einheit mit 100,000 angenommen wird, so wird die stöchiometrische Zahl, das Atomgewicht, des Wasserstoffs durch die einfache *Regula de tri* gefunden, nämlich wie sich

Digitized by Google

verhält das spec. Gewicht des Sauerstoffgases zu dem spec. Gewichte des Wasserstoffgases, so verhält sich die stöchiometrische Zahl des Sauerstoffes zu der stöchiometrischen Zahl des Wasserstoffes, also:

$$1{,}1057 : 0{,}0688 = 100{,}000 : 6{,}222$$

1 Vol. oder 1 At. Wasserstoff wiegt also 6,222; da aber immer 2 Volume Wasserstoff in die chemischen Verbindungen eingehen, so wiegt das Aequivalent Wasserstoff noch einmal soviel, nämlich 12,444. Das spec. Gewicht des Stickstoffgases beträgt gleichfalls nach gemeinschaftlichen Wägungen von Dumas und Boussingault 0,972. Wir erhalten also nach derselben Methode

$$1{,}1057 : 0{,}972 = 100{,}000 : 87{,}91$$

Ein Atom oder Volum Stickstoff wiegt also 87,91. Da aber 2 Vol. Stickstoff sich mit 1, 2, 3 und 5 Vol. Sauerstoff verbinden, und überhaupt der Stickstoff in alle chemischen Verbindungen als 2 Vol. oder 1 Doppelatom eingeht, so ist die stöchiometrische Zahl für ein Aequivalent Stickstoff noch einmal so gross, nämich 175,82. Bei den nicht gasförmigen Körpern legt man die durch recht genaue Analysen gefundenen Verhältnisse in den Bestandtheilen einer chemischen Verbindung zum Grunde, wobei nur erforderlich ist, dass das Atomgewicht des einen dieser Bestandtheile bereits bekannt, und auch die Anzahl der Atome, welche in die analysirte Verbindung eingehen, aus andern Gründen, wie die Sättigungscapacität ermittelt sei, um die stöchiometrische Zahl des Aequivalents zu bestimmen. Sehr häufig, jedoch nicht immer, werden hierzu die Verbindungen der elementaren Stoffe mit Sauerstoff benutzt. So fand Berzelius durch Reducirung des Kupferoxydes mittelst Wasserstoffgas, dass 100 Kupfer 25,272 Sauerstoff im Kupferoxyde aufgenommen haben, also $25{,}272 : 100 = 100{,}000 : 395{,}695$; nämlich, wie sich verhält die Menge des Sauerstoffs zu der Menge des Kupfers im Kupferoxyde, so verhält sich die stöchiometrische Zahl des Sauerstoffs zu der des Kupfers; 395,695 ist also das Atomgewicht des Kupfers. Eben so sind im Bleioxyde 7,725 Sauerstoff mit 100 Blei verbunden, also $7{,}725 : 100 = 100{,}000 : 1294{,}498$, welche letztere Zahl demnach das Atomgewicht des Bleies bezeichnet. 100 Silber nehmen 32,75 Chlor auf, um 132,75 Chlorsilber zu bilden. Das Atomgewicht des Silbers ist anderweitig bekannt, nämlich 1351,607, und dient nur, um das Atomgewicht des Chlors zu finden, da die Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff keine unmittelbare genaue Analyse gestatten; also $100 : 32{,}75 = 1351{,}607 : 442{,}652$, so dass die letztere Zahl die stöchiometrische Zahl des Chlors ist. Diese Zahl ist aber die des Aequivalents nicht des Atoms Chlor, da immer 2 Vol. desselben in die chemischen Verbindungen eingehen, wonach also 1 Vol. oder 1 At. Chlor nur halb soviel, d. h. 221,326 wiegt. Dasselbe gilt von den chemisch ähnlich sich verhaltenden elementaren Körpern Fluor, Brom und Jod, deren Aequivalentzahl doppelt so gross ist, als die Atomzahl. Diese

Digitized by Google

wenigen Beispiele werden zur Einsicht genügen, auf welche Weise die Atom- und Aequivalentgewichte der einfachen Körper bestimmt werden.

Die verschiedenen Zahlen, welche die Aequivalentgewichte bezeichnen, geben zugleich die Verhältnisse an, in welchen die einfachen Körper zu einem oder mehreren Acquivalenten sich mit einander verbinden. So verbindet sich z. B. 1 Aequivalent Wasserstoff 12,444 mit 1 Aequiv. Sauerstoff = 100, zu Wasser, mit 2 Aeq. Sauerstoff = 200, zu Wasserstoffsuperoxyd; 1 Aeq. Stickstoff 175,82 verbindet sich 1, 2, 3 oder 5 Aeq., d. h. mit 100, 200, 300 oder 500, Sauerstoff zu Stickstoffoxydul, Stickstoffoxyd, salpetrichter Säure oder Salpetersäure. Diese Verhältnisse behalten auch ihre Gültigkeit in den Verbindungen selbst, so dass, wenn z. B. Kupferoxyd mit Schwefelwasserstoff in Wechselwirkung kommen, die Menge des zur Zersetzung des Kupferoxydes nöthigen Schwefelwasserstoffes von dem Verhältnisse bestimmt wird, in welchem sich einerseits der Sauerstoff aus dem Kupferoxyde und der Wasserstoff aus dem Schwefelwasserstoff zu Wasser verbinden, und andrerseits von dem Verhältnisse abhängt, in welchem sich Kupfer und Schwefel zu Schwefelkupfer vereinigen.

Das Aequivalentgewicht der zusammengesetzten Körper wird erhalten durch Addition der Zahlen derjenigen Körper, welche den zusammengesetzten Körper bilden, so dass mit der Zahl der Zusammensetzungen auch die stöchiometrische Zahl des vielfach zusammengetzten Körpers wächst. Das Wasser besteht aus 1 Aeq. Sauerstoff = 100,000 und 1 Aeq. Wasserstoff = 12,444; die stöchiometrische Zahl des Wassers ist demnach 112,444. In der Schwefelsäure ist 1 Aeq. Schwefel = 201,165 mit 3 Aeq. Sauerstoff = 300,000 verbunden; die wasserleere Schwefelsäure erhält also die Zahl 501,165. Wenn hierzu 1 Aeq. Wasser kommt, wie es in dem Vitriolöle der Fall ist, so wird die wasserhaltige Schwefelsäure, das erste Schwefelsäurehydrat mit der Zahl (501,165 + 112,444 =) 613,609 bezeichnet. 1 Aeq. Kalium = 489,916 mit 1 Aeq. Sauerstoff verbunden bildet das Kali 589,916, welches sich mit 1 Aeq. Schwefelsäure 501,165 zu 1 Aeq. schwefelsaurem Kali 1091,081 verbindet. Die Thonerde, aus 1 Aeq. Aluminium 342,334 und 3 Aeq. Sauerstoff bestehend, also mit der Zahl 642,334 zu bezeichnen, bildet, wenn sie sich mit 3 Aeq. Schwefelsäure 1503,495 verbindet, 1 Aeq. schwefelsaure Thonerde 2145,829. Vereinigen sich ferner 1 Aeq. schwefelsaures Kali 1091,081 und 1 Aeq. schwefelsäure Thonerde 2145,829, so entsteht 1 Aeq. wasserleeren Alauns, das die Zahl 3236,910 erhält. Kommen hierzu noch 24 Aeq. Wasser, 2698,656, so entsteht krystallisirter Alaun, dessen Aequivalent 5935,566 wiegt.

Die Kenntniss der Aequivalentgewichte der Körper gewährt in der praktischen Anwendung sehr wesentlichen Nutzen. Kennen wir nämlich

Digitized by Google

die Aequivalentgewichte aller einfachen Körper, so können wir leicht berechnen:

a) Wieviel ein gegebenes Gewicht eines Körpers von jedem andern zu einer bestimmten Verbindungsstufe bedarf, und wieviel das Gewicht der neuen Verbindung betragen muss? Beispiele: es sollen 20 Pfund Quecksilber in Zinnober verwandelt werden, wieviel Schwefel ist hierzu nöthig? Der Zinnober wird zusammengesetzt aus 1 Aeq. Quecksilber 1265,822 und 1 Aeq. Schwefel 201,165. Wenn demnach 1265,8 Gewichtstheile Quecksilber 201 Gewichtstheile Schwefel erfordern, so fordern 20 Pfund Quecksilber 3,138 Pfund oder 3 Pfund 5 bis 6 Loth Schwefel, nämlich 1265,8 : 201 = 20 : 3,138. 1 Aeq. Schwefel 201,165 nimmt 3 Aeq. Sauerstoff 300,000 auf, um 501,165 wasserleere Schwefelsäure zu bilden, welche in dem Vitriolöl noch 1 Aeq. Wasser 112,444 aufgenommen hat, so dass 201,165 Schwefel 613,609 Vitriolöl geben. Sind nun 100 Pfund Schwefel zur Vitriolbereitung verwendet worden, so muss das Gewicht desselben, wenn nichts verloren gegangen ist, 305 Pfund betragen.

b) Wieviel zur Zerlegung eines zusammengesetzten Körpers vermittelst der einfachen oder doppelten Wahlverwandtschaft von dem zur Zerlegung anzuwendenden Körper erforderlich ist? Beispiele: 100 Th. salpetersaures Kali (Salpeter) sollen durch Schwefelsäure zerlegt, und die abgetrennte Salpetersäure durch Destillation gewonnen werden; wieviel Vitriolöl ist erforderlich? 1 Aeq. Salpeter (aus 1 Aeq. Kali 589,946 und 1 Aeq. Salpetersäure 676,540 bestehend) 1266,456 erfordert 1 Aeq. Vitriolöl 613,609; hiernach erfordern 100 Th. Salpeter 48,5 Vitriolöl, denn 1266,456 : 613,609 = 100 : 48,5. Da jedoch 1 Aeq. Kali 2 Aeq. Schwefelsäure, zur Bildung des sauren schwefelsauren Kali's, zu binden sehr geneigt, und diese Verbindung erst durch hohe Temperaturgrade, bei welcher die aus dem Salpeter ausgeschiedene Salpetersäure zum Theil zerfällt, aufgehoben werden kann, so geht die Destillation bei weitem leichter von statten, wenn man 2 Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. Salpeter anwendet, also auf 100 Pfd. Salpeter 96 Pfd. Vitriolöl nimmt. Es sollen 15 Pfd. essigsaures Bleioxyd (Bleizucker) durch schwefelsaures Kali zersetzt werden, um in Wasser lösliches essigsaures Kali und unlösliches schwefelsaures Bleioxyd zu erhalten; wieviel schwefelsaures Kali ist erforderlich? 1 Aeq. essigsaures Bleioxyd (aus 1 Aeq. Bleioxyd 1394,498, 1 Aeq. Essigsäure 643,187 und 3 Aeq. Wasser 337,332 gebildet =) 2375,017 erfordert 1 Aeq. schwefelsaures Kali 1091,084 (nämlich 1 Aeq. Kali 589,946 und 1 Aeq. wasserleere Schwefelsäure 301,165 enthaltend); es erfordern demnach 15 Pfd. Bleizucker 6,9 Pfd. oder 6 Pfd. 28,8 Loth schwefelsaures Kali, dann 2375,017 : 1091,084 = 15 : 6,9.

c) Wieviel ein gegebenes Gewicht eines zusammengesetzten Körpers von jedem seiner Bestandtheile enthält? Beispiele: Bei einer

Digitized by Google

chemischen Analyse sind 52 Gran kohlensaure Kalkerde erhalten worden; die Kalkerde war aber in der zerlegten Verbindung in einem andern Zustande enthalten, und erst durch den Gang der Analyse wurde sie in kohlensaures Salz verwandelt, so dass es nöthig ist, die Menge der reinen Kalkerde anzugeben. Die kohlensaure Kalkerde besteht aus 1 Aeq. Kalkerde, 356,019 und 1 Aeq. Kohlensäure 276,437. Wenn demnach 1 Aeq. kohlensaure Kalkerde 632,456 1 Aeq. reine Kalkerde 356,019 enthält, so sind in den obigen 52 Granen kohlensaurer Kalkerde 29,32 reine Kalkerde enthalten, nämlich 632,456 : 356,019 = 52 : 29,32. Bei der Zerlegung des schwefelsauren Kali's erhielt Wenzel 54,75 Kali und 45,25 Schwefelsäure. Nehmen wir nun an, dass in dem zerlegten Salze 1 Aeq. Kali 589,916 mit 1 Aeq. Schwefelsäure 501,165 verbunden sei, wodurch das Verhältniss der Bestandtheile in 1091,081, nämlich in 1 Aeq. schwefelsauren Kali's angegeben ist, so finden wir durch Rechnung in 100 Th. Salz: 54,07 Kali und 45,93 Schwefelsäure, denn 1091,081 : 589,916 = 100 : 54,07 und 1091,081 : 501,165 = 100 : 47,93. Derselbe Chemiker fand das krystallisirte Glaubersalz zusammengesetzt aus 19,5 Natron, 24,5 Schwefelsäure und 55,2 Wasser. Nehmen wir an, dass das Salz auf 1 Aeq. Natron 390,897 1 Aeq. Schwefelsäure 501,165 und 10 Aeq. Wasser 1124,444 enthalte, wodurch das Aequivalentgewicht des krystallisirten schwefelsauren Natrons mit 2016,506 bezeichnet werden soll, so erhalten wir nach dem vorigen Beispiele durch stöchiometrische Rechnung in 100 Th. Salz: 19,38 Natron, 24,85 Schwefelsäure und 55,77 Wasser, denn 2016,506 : 390,897 = 100 : 19,38 u. s. w. Wenn die Resultate einer Analyse mit keiner Zusammensetzung des Körpers aus den Bestandtheilen nach Aequivalenten in Einklang zu bringen sind, so war die Analyse fehlerhaft, und muss wiederholt werden. Hierdurch ist die sicherste Controlle gegeben.

Da alle chemischen Verbindungen nach bestimmten jedoch verschiedenen Proportionen erfolgen, so ist es nöthig, diese verschiedenen Verhältnisse, in welchen sich die Körper mit einander verbinden, anzugeben, was dadurch ungemein erleichtert wird, dass wir jedem Körper ein besonderes Zeichen geben, welches das relative Gewicht seines Aequivalents vorstellt. Solche Zeichen gestatten einen allgemeinen Gebrauch, und überheben uns der Beschreibungen. Berzelius hat hierzu den Anfangsbuchstaben der lateinischen Namen der einfachen Körper gewählt. Wenn die Namen mehrerer Körper mit demselben Buchstaben anfangen, so setzt man den ersten Buchstaben hinzu, welchen sie nicht gemeinschaftlich haben. So z. B. bedeutet C = Kohlenstoff, Cl = Chlor, Cr = Chrom, Cu = Kupfer, Co = Kobalt.

Die Anzahl der Aequivalente wird durch Ziffern bezeichnet. Eine Ziffer zur Linken multiplicirt alle Aequivalente, welche derselben bis zum nächsten + Zeichen oder bis zu Ende der Formel zur Rechten

Digitized by Google

stehen. Eine kleine Zahl zur Rechten oben gestellt, wie ein algebraischer Exponent, oder jetzt häufiger von vielen Chemikern unten gestellt, multiplicirt nur die Aequivalente zur Linken, z. B. S^2O^5 oder S_2O_5 bedeutet 1 Aeq. Unterschwefelsäure, aus 2 Aeq. Schwefel und 5 Aeq. Sauerstoff bestehend; wird der Formel eine 2 vorgesetzt, $2S^2O^5$ oder $2S_2O_5$, so sind dadurch 2 Aeq. derselben Säure bezeichnet. Wenn die elementaren Körper bei ihren chemischen Verbindungen mit andern elementaren Körpern mit 2 Atomen oder als 1 Doppelatom in die Verbindungen eingehen, 1 Aequivalent also 2 Atomen entspricht, wie dies bei dem Fluor, Chlor, Brom, Jod u. s. w. der Fall ist, so bezeichnet man dies nach Berzelius dadurch, dass man durch den Anfangsbuchstaben im untern Drittel desselben einen geraden Strich zieht, z. B. F, Cl, Br, J u. s. w.; hiernach ist also HgCl eine Verbindung von 1 Doppelatom Quecksilber mit 1 Doppelat. Chlor, HgCl aber eine Verbindung von 1 At. Quecksilber mit 1 Doppelat. Chlor; FeS^6, FeS^{16}, FeS^3, FeS^4 sind Verbindungen von 1 Doppelat. Eisen mit 1, 2, 3 und 4 At. Schwefel. Diese ältere Bezeichnungsweise der Atome nach Berzelius wird indessen jetzt immer mehr und mehr verlassen, indem man es vorzieht, die Aequivalente zu bezeichnen, wodurch allerdings die Constitution einer chemischen Verbindung noch klarer vor Augen gelegt wird, indessen auch Irrthümer und Verwechselungen herbeigeführt werden können, daher es denn durchaus nöthig ist, sich ausdrücklich des Ausdrucks Aequivalent zu bedienen, andrerseits aber auch, dies nicht zu übersehen. So sind z. B. die älteren Bezeichnungen nach Atomen für Wasser HO oder H^2O, für Chlorwasserstoff HCl, für Alkohol $C^4H^{12}O^2$, für Essigsäure $C^4H^6O^3$ u. s. w., wogegen dieselben Körper nach Aequivalenten mit HO, HCl, $C^4H^6O^2$, $C^4H^3O^3$ u. s. w. bezeichnet werden.

In den Formeln für zusammengesetzte Körper der zweiten Ordnung können die zusammengesetzten Aequivalente der ersten Ordnung durch das + Zeichen verbunden werden, z. B. $KO + SO^3$, schwefelsaures Kali; $Fe^2O^3 + 3SO^3$, schwefelsaures Eisenoxyd u. s. w. Bei den noch weiter zusammengesetzten Körpern werden die Formeln lang und weniger übersichtlich, und da in den bei weitem häufigsten Fällen die zusammengesetzten Aequivalente der ersten Ordnung Oxyde sind, d. h. Sauerstoff enthalten, so hat Berzelius diese Formeln dadurch abgekürzt, dass er die mit einem elementaren Körper verbundenen Aequivalente Sauerstoff durch eben so viele über den Buchstaben des Körpers gesetzte Punkte bezeichnet, z. B. $\dddot{S}$, statt S^2O^5, Unterschwefelsäure, $\dot{H}$, Wasser, $\dot{K}\dddot{S}$, schwefelsaures Kali, $\dddot{F}e\dddot{S}^3$, schwefelsaures Eisenoxyd, $\dddot{A}l\dddot{S}^3$, schwefelsaure Thonerde, u. s. w. Das + Zeichen wird dann erst gebraucht, wenn zusammengesetzte Aequivalente der 2. und 3. Ordnung sich zu zusammengesetzten Aequivalenten der 3. und 4. Ordnung vereinigen. Die Formel für den krystallisirten Alaun:

Digitized by Google

$\dot{K}\ddot{\overline{S}} + \ddot{A}l\ddot{\overline{S}}^3 + 24\dot{H}$, giebt in einem Ueberblicke die ganze Zusammensetzung dieses Salzes, nämlich 1 Aeq. schwefelsaures Kali, 1 Aeq. schwefelsaure Thonerde und 24 Aeq. Wasser. Zugleich ersehen wir aber auch daraus, dass das Kali 1 Aeq., die mit demselben verbundene Schwefelsäure aber 3 Aeq. Sauerstoff enthält, dass in der Thonerde 1 Aeq., = 1 Doppelat. Aluminium mit 3 Aeq. Sauerstoff verbunden ist, und dass die mit der Thonerde verbundenen 3 Aeq. Schwefelsäure 9 Aeq. Sauerstoff enthalten, und dass endlich die 24 Aeq. Wasser aus 24 Aeq., = 24 Doppelat., Wasserstoff und eben so viel Aequivalenten Sauerstoff zusammengesetzt sind.

Diese abgekürzte Bezeichnungsweise für die Sauerstoffverbindungen findet jedoch bei den organischen Verbindungen im Allgemeinen keine Anwendung, indem bei diesen alle in die Verbindung eingehenden Atome oder Aequivalente sämmtlich einzeln angegeben werden, und von sehr vielen Chemikern wird dies auch für die unorganischen zusammengesetzten Substanzen befolgt, so dass nicht eine völlige Gleichmässigkeit in der Bezeichnungsweise bei Aufstellung der stöchiometrischen Formeln herrscht. Das Vorgetragene wird indessen zum jedesmaligen Verständniss hinreichen.

Nächst den Sauerstoffverbindungen kommen am häufigsten die Schwefelverbindungen vor, und daher hat Berzelius auch für diese eine abgekürzte Bezeichnung durch einen über dem Buchstaben gesetzten Strich in Anwendung gebracht; so bezeichnet $\acute{K}$ Schwefelkalium, $\acute{\overline{Mo}}$ Schwefelmolybdän, in welchem letzteren aber 1 Aeq. Molybdän mit 3 Aeq. Schwefel verbunden ist; $\acute{K}\acute{\overline{Mo}}$ ist molybdänschwefliges Schwefelkalium, u. s. w.

Folgendes sind die Zeichen und die Atom- und Aequivalentgewichte der elementaren Körper:

Namen.		Zeichen.	O = 100,000.	H = 1.
Aluminium	*Aluminium*	Al	171,167	13,716
		Al	342,334	27,432
Antimon	*Stibium*	Sb	806,452	64,621
		Sb	1612,904	129,243
Arsen	*Arsenum*	As	469,440	37,555
		As	938,880	75,111
Baryum	*Barium*	Ba	856,880	68,663
	(Pelouze)	Ba	858,010	—
Beryllium, Glucium	*Beryllium, Glucium*	Be. G	87,124	6,986
		Be. G	174,248	13,961
Blei	*Plumbum*	Pb	1294,645	103,571

Digitized by Google

Namen.		Zeichen.	O = 100,000.	H = 1.
		Pb	2589,290	207,142
Bor	*Borum*	B	136,204	10,944
Brom	*Bromum*	Br	489,153	39,196
		Br	978,306	78,392
	(MARIGNAC)	Br	999,627	80,000
Cadmium	*Cadmium*	Cd	696,767	55,833
Calcium	*Calcium*	Ca	251,488	20,152
	(DUMAS, ERDMANN u. MARCHAND)	—	250,000	20,000
Cerium	*Cerium*	Ce	574,696	46,054
		Ce	1149,592	92,102
	(BERINGER)	Ce	576,970	46,460
Chlor	*Chlorum*	Cl	221,326	17,735
		Cl	442,652	35,470
	(MARIGNAC)	Cl	443,210	35,500
Chrom	*Chromum*	Cr	351,815	28,190
		Cr	703,630	56,380
	(BERLIN)	Cr	328,390	26,343
Didym	*Didymum*	D	—	—
Eisen	*Ferrum*	Fe	350,320	28,000
		Fe	700,640	56,000
Erbium	*Erbium*	E	—	—
Fluor	*Fluorum*	F	117,718	9,462
		F	235,435	18,835
Gold	*Aurum*	Au	1229,165	98,690
		Au	2458,330	197,380
Jod	*Jodum*	J	790,460	63,284
		J	1580,920	126,567
	(MARIGNAC)	J	1585,500	253,867
Iridium	*Iridium*	Ir	1232,080	98,566
Kalium	*Kalium*	K	489,916	39,258
	(PELOUZE)	K	489,300	—
	(MARIGNAC)	K	488,940	39,179
Kobalt	*Cobaltum*	Co	368,991	29,568
Kohlenstoff	*Carbonium*	C	75,120	6,000
	(ERDMANN u. MARCHAND)	C	75,000	6,000
Kupfer	*Cuprum*	Cu	395,695	31,707
	(ERDMANN u. MARCHAND)	Cu	396,000	31,710
Lanthan	*Lanthanum (Choubine)*	La	451,879	—
	(RAMMELSBERG)	La	454,880	—
Lithium	*Lithium*	L	80,375	6,440
Magnesium	*Magnesium*	Mg	158,140	12,678

Digitized by Google

Namen.		Zeichen.	O = 100,000.	H = 1.
Mangan	*Manganum*	Mn	345,887	27,716
Molybdän	*Molybdaenum*	Mo	598,520	47,960
Natrium	*Natrium*	Na	290,897	23,310
	(PELOUZE)	Na	287,170	—
Nickel	*Niccolum*	Ni	369,675	29,622
Niobium	*Niobium*	Nb	—	—
Norium	*Norium*	No	—	—
Osmium	*Osmium*	Os	1244,487	99,722
Palladium	*Palladium*	Pd	665,899	53,359
Phosphor	*Phosphorus*	P	196,143	15,718
		P	392,286	31,436
	(PELOUZE)	P	400,300	—
Platin	*Platinum*	Pt	1232,080	98,566
Quecksilber	*Hydrargyrum*	Hg	1265,822	101,431
		Hg	2531,644	202,862
	(ERDMANN u. MARCHAND)	Hg	1250,900	100,000
Rhodium	*Rhodium*	R	651,387	52,196
Ruthenium	*Ruthenium*	Ru	—	—
Sauerstoff	*Oxygenium*	O	100,000	8,013
Schwefel	*Sulphur*	S	200,750	16,060
	(ERDMANN u. MARCHAND)	S	200,000	16,000
Selen	*Selenium*	Se	494,582	39,631
Silber	*Argentum*	Ag	1350,000	108,000
	(MARGINAC)	—	1349,010	107,091
Silicium	*Silicium*	Si	277,312	22,221
	(EINBRODT u. HERRMANN)	Si	184,874	14,790
Stickstoff	*Nitrogenium*	N	87,625	7,010
		N	175,250	14,020
Strontium	*Strontium*	Sr	547,285	43,853
Tantal	*Tantalum*	Ta	998,365	79,869
Tellur	*Tellurium*	Te	801,760	64,250
Terbium	*Terbium*	Tb	—	—
Thorium	*Thorium*	Th	841,600	67,330
Titan	*Titanium*	Ti	303,662	24,332
Uran	*Uranium*	U	750,000	60,000
Vanadium	*Vanadium*	V	855,846	68,578
Wasserstoff	*Hydrogenium*	H	6,239	0,500
		H	12,478	1,000
	(DUMAS u. ERDMANN)	H	12,500	1,000
Wismuth	*Bismuthum*	Bi	1330,377	106,600
		Bi	2660,754	213,200

Digitized by Google

Namen.		Zeichen.	O = 100,000.	H = 1.
Wolfram	*Wolframium*	W	1183,000	94,795
Yttrium	*Yttrium*	Y	402,514	32,254
Zink	*Zincum*	Zn	406,591	32,528
Zinn	*Stannum*	Sn	735,296	58,920
Zirkonium	*Zirconium*	Zr	419,250	33,540

Specifische Volumina.

Specifische Volumina nennt man die Quotienten aus den specifischen Gewichten in die Atomgewichte der Körper.

Einzelne Versuche, die Abhängigkeit einiger physikalischen Eigenschaften der Körper von ihrer chemischen Constitution nachzuweisen, waren schon früher gemacht worden, indessen auf den Stand der Wissenschaft ohne wesentlichen Einfluss geblieben, bis im Jahre 1839 Kopp und demnächst Schroeder diesen Gegenstand zum Vorwurf sehr ausgedehnter wissenschaftlicher Untersuchungen machten, so dass derselbe bereits eine wesentliche Stelle in der Wissenschaft eingenommen hat, und daher auch hier nicht übergangen werden darf.

Der Gegenstand betrifft die Abhängigkeiten, welche zwischen der chemischen Constitution einerseits und dem specifischen Gewichte fester und tropfbar-flüssiger Körper und den Siedepunkten andrerseits nachgewiesen worden sind.

Die chemische Constitution wird bei den einfachen Körpern durch ihre Aequivalent- oder Atomgewichte repräsentirt, bei den chemischen Verbindungen aber geben die Aequivalentgewichte uns die Gewichtsverhältnisse an, in welchen sich die Körper miteinander verbinden (Stöchiometrie). Die Untersuchungen über das specifische Gewicht der Körper im festen oder tropfbar-flüssigen Zustande sind in verschiedenen Richtungen geführt worden. Man untersuchte einerseits, in welcher Weise sich die specifischen Gewichte chemischer Verbindungen ableiten lassen, wenn die Bestandtheile derselben bekannt sind, und andrerseits, in welchem Zusammenhange ganz allgemein die specifischen Gewichte der Körper zu ihren andern Eigenschaften stehen.

Wenn die specifischen Gewichte der Körper bekannt sind, so kann man, da das specifische Gewicht der Körper durch ihr Volumen, und umgekehrt das Volumen durch das specifische Gewicht bedingt wird, natürlich auch angeben, in welchen Volumverhältnissen sie sich vereinigen; man braucht nur mit den specifischen Gewichten in die Aequivalentgewichte zu dividiren, so geben die Quotienten diese Volumver-

Digitized by Google

hältnisse an. Man nennt dieselben specifische Volumina, Aequivalent-, Atom-, auch Molecularvolumina. So ist die Atomzahl des Schwefels 201, die des Zinks 403; das spec. Gewicht des erstern ist 1,99, das des letztern 6,95. Das spec. Volumen des Schwefels verhält sich also zu dem specifischen Volumen des Zinks wie $\frac{201}{1,99}$ zu $\frac{403}{6,95}$, oder wie 101 : 58, d. h. 101 Volumina Schwefel verbinden sich mit 58 Volumtheilen Zink zu Schwefelzink.

Die specifischen Volumina geben also die relativen Räume an, welche solche Quantitäten verschiedener Körper einnehmen, die im Verhältnisse der Atomgewichte dieser Körper stehen. Wie die Aequivalentgewichte, so sind auch die specifischen Volumina nur Verhältnisszahlen; die ersteren drücken das Verhältniss der Gewichte je eines Atoms der verschiedenen Körper aus, die letzteren aber nicht das Verhältniss der Volume je eines Atoms der verschiedenen Körper, sondern das Verhältniss der Volume je eines Atoms sammt der es umgebenden Wärmesphäre. Denn die Atome der Körper berühren sich nicht unmittelbar, sondern sie sind durch die sie umgebenden Wärmesphären getrennt, die zwar da nicht berücksichtigt werden dürfen, wo es sich um das relative Gewicht der Atome handelt, wohl aber da, wo es das Volumen derselben betrifft. Man kann also auch das specifische Volum eines Körpers definiren als das relative Volum eines Atoms desselben sammt der es umgebenden Wärmesphäre.

Wie man den Atomgewichtszahlen bestimmte Gewichtseinheiten unterlegen kann, so lassen sich auch die Zahlen für die specifischen Volume in willkührlichem aber deutlicherem Sinne fassen. Man kann sich z. B. die Atomgewichtszahlen auf Grammen bezogen denken, und die Zahlen 201 für Schwefel und 403 für Zink bedeuten alsdann, dass sich 201 Grammen Schwefel mit 403 Grammen Zink chemisch verbinden. Berücksichtigen wir jetzt noch, dass alle Angaben des specifischen Gewichts bei festen und flüssigen Körpern auf das des Wassers als Einheit gehen, dass ferner 1 Cubikcentimeter Wasser 1 Gramm wiegt, dass also die Angabe des specifischen Gewichts eines Körpers ausdrückt, wie viel Grammen 1 Cubikcentimeter desselben wiegt, so zeigen die Angaben des specifischen Gewichts 1,99 für Schwefel, und 6,95 für Zink an, dass 1 Cubikcentimeter Schwefel 1,99, und 1 Cubikcentimeter Zink 6,95 Grammen wiegt. Da nun das specifische Volum durch Division des specifischen Gewichts (des Gewichts eines Cubikcentimeters nach Grammen) in das Atomgewicht (welches wir gleichfalls als Grammen ausdrückend betrachten) erhalten wird, so giebt der Quotient, das specifische Volum, unter diesen Voraussetzungen offenbar an, wie viel Cubikcentimeter eine Quantität eines Körpers gross ist, dessen Gewicht nach Grammen durch sein Atomgewicht angezeigt ist. Die Angaben: Atomgewicht 201, und specifisches Volum = 101 für

Digitized by Google

Schwefel, ferner Atomgewicht = 403, und specifisches Volum = 58 für Zink, lassen sich also auch auf folgende Weise verständlich machen: 201 Grammen Schwefel erfüllen einen Raum von 101 Cubikcentimetern, und 403 Grammen Zink einen Raum von 58 Cubikcentimetern.

Sowie das specifische Volum eines Körpers durch Division des specifischen Gewichts, wenn dieses bekannt ist, in das Atomgewicht erhalten wird, so lässt sich auch umgekehrt, wenn das specifische Volum eines Körpers bekannt ist, durch Division desselben in das Atomgewicht das specifische Gewicht des Körpers bestimmen. So ist z. B. das Atomgewicht des Broms 489, das specifische Volum desselben 160, also $\frac{489}{160} = 3{,}056$, welche letztere Zahl also das specifische Gewicht des Broms angiebt, welches durch directe Versuche 2,966 gefunden worden ist. Atomgewicht des Quecksilbers = 1266, spec. Volum desselben = 93; $\frac{1266}{93} = 13{,}6$; das spec. Gewicht des Quecksilbers durch Versuche 13,568 gefunden, wird also gleichfalls durch die Rechnung bestätigt.

Die specifischen Volume der Elemente folgen aus den Dichtigkeitsbeobachtungen, welche an den Elementen unmittelbar angestellt worden sind, in chemischen Verbindungen sind aber einige Elemente mit einem andern specifischen Volum, als sie im isolirten Zustande haben, enthalten; man nennt daher das erstere zur Unterscheidung: das ursprüngliche specifische Volum.

Das specifische Volum eines Körpers ändert sich mit der Temperatur. Da durch Erhitzung die Zwischenräume zwischen den Atomen, die Wärmesphären der Atome, vergrössert werden, so muss bei höherer Temperatur das specifische Volum eines Körpers, d. h. das relative Volum eines Atoms desselben, sammt der es umgebenden Wärmesphäre, grösser sein, als bei niedriger Temperatur.

Chemisch ähnliche Körper haben häufig gleiche specifische Volume. So haben Chrom, Wolfram und Molybdän dasselbe specifische Volum (= 69); auch Eisen, Kobalt, Mangan, Nickel und Kupfer (= 44), ebenso Iridium, Osmium, Palladium, Platin und Rhodium (= 57), ferner Chlor, Brom, Jod und Cyan (= 160). Von den Gliedern einer jeden dieser Gruppen nehmen also aequivalente Gewichtsmengen gleich grosse Räume ein. Das Atomgewicht des Chroms (spec. Gew. = 5,10) ist 352, das des Molybdäns (spec. Gew. 8,68) ist 599, das des Wolframs (spec. Gew. 17,1) ist 1183. 352 Grammen Chrom erfüllen einen Raum (spec. Volum) von 69 Cubikcentimetern; denselben Raum erfüllen 599 Grammen Molybdän, und ebenso 1183 Grammen Wolfram. Das Atomgewicht des Chlors ist 221, das des Broms 489, das des Jods 789, das des Cyans 165; 221 Grammen flüssiges Chlor (spec. Gew. 1,33) nehmen denselben Raum ein, nämlich 160 Cubikcentimeter, wie 489

Digitized by Google

Grammen Brom (spec. Gew. 2,966), wie 789 Grammen Jod (spec. Gew. 4,948) oder wie 165 Gr. flüssiges Cyan (spec. Gew. 0,9).

Alle isomorphen Körper haben gleiche specifische Volumina. Dieses lässt sich auch noch auf folgende Weise ausdrücken: bei isomorphen Körpern verhalten sich die specifischen Gewichte wie die Atomgewichte, oder: äquivalente Mengen isomorpher Körper erfüllen einen gleich grossen Raum. Das wasserfreie schwefelsaure Natron z. B. ist mit dem schwefelsauren Silberoxyd isomorph; das Atomgewicht des ersteren ist 892, und das spec. Gew. 2,44; das Atomgewicht des letzteren ist 1953 und das spec. Gew. 5,34. Es verhält sich 892 : 1953 wie 2,44 : 5,34, oder 892 Gr. schwefelsaures Natron erfüllen denselben Raum wie 1953 Gr. schwefelsaures Silberoxyd, nämlich 366 Cubikcentimeter.

Dieses Gesetz gilt jedoch in seiner ganzen Strenge nur da, wo der Isomorphismus vollkommen ist, d. h. wenn Verbindungen von analoger Atomconstitution absolut gleiche Krystallgestalt haben. Zeigen analog zusammengesetzte Verbindungen nur annähernd gleiche Krystallgestalt, so gilt das obige Gesetz auch nur annähernd; ihre specifischen Volumina stimmen dann um so näher mit einander überein, je vollkommner der Isomorphismus bei ihnen ist.

Der Isomorphismus zweier Körper bedingt zwar eine entsprechende Uebereinstimmung ihrer specifischen Volume, aber nicht umgekehrt bedingt die Uebereinstimmung der specifischen Volume zweier Körper auch den Isomorphismus derselben. Es muss zwar, wo Isomorphismus statt findet, auch annähernde Gleichheit der specifischen Volume vorhanden sein, letztere kann aber auch vorhanden sein, ohne dass Isomorphismus statt findet. Wie zwei verschiedene Körper von analoger Constitution bei gleicher Krystallgestalt gleiches specifisches Volum haben, so besitzt auch eine und dieselbe chemische Verbindung bei verschiedenen Krystallgestalten verschiedenes specifisches Volum. Eine Substanz, welche dimorph ist, hat in jeder ihrer Modificationen ein besonderes specifisches Gewicht, und somit auch ein besonderes specifisches Volum. Der kohlensaure Kalk hat als Kalkspath das spec. Volum = 232, als Arragonit = 215; die Titansäure als Rutil das spec. Volum = 120, als Anatas = 132, die Verbindung $\dot{Ca}^3\ddot{Si} + \ddot{Al}\ddot{Si}$ als Vesuvian das spec. Volum = 843, als Granat = 789, u. s. w. Somit kann man sagen, dass bei dimorphen Körpern keine völlige Gleichheit in der Zusammensetzung statt findet; sie sind zwar dem Gewichte nach gleich zusammengesetzt, aber nicht dem Volum nach; in der einen ihrer Modificationen enthält ein bestimmtes Volum von ihnen eine andere Quantität von Bestandtheilen, als in der anderen, wodurch zugleich mit die Verschiedenheit ihrer specifischen Gewichte bedingt ist.

Wenn zwei nicht gasförmige Körper sich mischen oder zu einer

Digitized by Google

chemischen Verbindung sich vereinigen, so zeigt in den meisten Fällen das entstehende Product nicht mehr dasselbe Volum, welches vorher die einzelnen Bestandtheile zusammengenommen hatten. Am häufigsten tritt hierbei eine Verdichtung ein, so dass das Volum der chemischen Verbindung kleiner ist als die Summe der Volume der einzelnen Bestandtheile; selten findet eine Ausdehnung statt.

Wenn eine Verbindung ein anderes Volum einnimmt, als die Summe der Volume ihrer Bestandtheile beträgt, so ist eine verschiedene Auffassung des Vorganges denkbar. Man kann die Volumsänderung als auf die ganze entstehende Verbindung gehend betrachten, oder als auf die Bestandtheile einzeln gehend. So bilden z. B. 2 Volume Wasserstoffgas und 1 Volum Sauerstoffgas 2 Volume Wassergas. Dies drückt man gewöhnlich so aus: das aus der Verbindung von 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas entstehende Wassergas verdichtet sich zu 2 Vol. Wassergas. Allein man kann den Vorgang auch so betrachten, als ob nur die 2 Vol. Wasserstoffgas sich auf 1 Vol. verdichten, welches mit 1 Vol. Sauerstoffgas 2 Vol. Wassergas bildet; oder man kann auch die Verdichtung auf beide Bestandtheile einzeln gehend sich denken, dass etwa die 2 Vol. Wasserstoffgas auf 1½, und das 1 Vol. Sauerstoffgas auf ½ Vol. condensirt sich vereinigen, und so 2 Vol. Wassergas gebildet werden. Es wird hierdurch wohl klar, was man darunter versteht, wenn man sagt, es gehe die bei einer Verbindung statthabende Condensation auf die Verbindung selbst, oder sie gehe auf die Bestandtheile einzeln. Im ersteren Falle nimmt man an, die Bestandtheile bilden mit unverändertem Volum die Verbindung, und erst nach der Entstehung dieser trete die Condensation ein; im zweiten Falle nimmt man an, beide Bestandtheile, oder mindestens einer von ihnen, ändern das Volum, ehe sie in die Verbindung eingehen, und das Volum der Verbindung sei die Summe der Volume der Bestandtheile in den Zuständen, wie sie in die Verbindung eingegangen sind. Für den letzteren Fall wird dann die Frage wichtig, mit welchem Volum ein jeder Bestandtheil in die Verbindung eingehe.

In dem ersteren Sinne betrachtete man von Anfang an diejenigen Condensationen und auch Dilatationen, welche am besten studirt sind, nämlich diejenigen, welche bei der Vereinigung gasförmiger Bestandtheile zu gasförmigen Verbindungen statt haben, und man thut dieses noch, wogegen für die andern Verbindungen die zweite Betrachtungsweise, zuerst von Schroeder aufgestellt, sich als die wahrscheinlichere herausgestellt hat.

Eine andere gleichfalls für die Theorie der specifischen Volume der unorganischen Verbindungen sehr wichtige, von Schroeder gemachte Beobachtung besteht darin, dass, wenn man von den specifischen Volumen analoger Verbindungen die specifischen Volume der entsprechenden Bestandtheile abzieht, für

Digitized by Google

das Volum des gemeinsamen Bestandtheils in vielen Fällen ein gleicher Rest bleibt. So ist z. B. das spec. Volum des Bleioxydes 146, das des Bleies 114; das spec. Volum des Kupferoxydes ist 76, das des Kupfers 44; zieht man im ersteren Falle 114 von 146, und im zweiten Falle 44 von 76 ab, so bleibt in beiden Fällen 32 als das spec. Volum des Sauerstoffs übrig.

Hieraus lassen sich für andere analoge Verbindungen wahrscheinliche Ansichten über die Frage ableiten, welche specifische Volume man den in ihnen enthaltenen Bestandtheilen beizulegen hat?

Denken wir uns wieder die Atomgewichte als Grammen bedeutend, so wiegt 1 Atom Blei 1294 Gr., und der Raum, welchen es einnimmt, beträgt 114 Cubikcentimeter (spec. Vol.). Verwandelt man diese Quantität Blei in salpetersaures Bleioxyd, so treten die Elemente von $\dot{N}^2O^6$ $(O + \ddot{\dot{N}})$ zu dem Blei hinzu; das Blei nimmt dabei um 777 Gr. an Gewicht, und um 358 Cubikcentimeter an Volum zu. (Das Atomgewicht des salpetersauren Bleioxydes ist nämlich 2071, das spec. Gew. 4,40, mithin sein spec. Volum $\frac{2071}{4,40} = 472$; zieht man hiervon das spec. Volum des Bleies = 114 ab, so bleiben wie oben 358). Das Atomgewicht Silber ist 1352 Grammen schwer, und sein Volum beträgt 130 Cubikcentimeter. Wird es in salpetersaures Silberoxyd verwandelt, wobei ihm gleichfalls die Atome N^2O^6 mit einem Gewichte von 777 Gr. zutreten, so nimmt sein Volum gleichfalls um 358 Cubikcentimeter zu. (Das Atomgewicht des salpetersauren Silberoxydes ist 2128, das spec. Gew. 4,36, mithin sein spec. Volum $\frac{2128}{4,36} = 488$; zieht man hiervon wieder das spec. Volum des Silbers = 130, ab, so bleiben 358).

Diese Erscheinungen lassen sich einfach in die Annahme zusammenfassen, dass das spec. Volum des Bleies und des Silbers in den salpetersauren Salzen ungeändert bleibe, wie es die genannten Metalle auch in dem isolirten Zustande besitzen, und dass das spec. Volum der Elemente N^2O^6 zusammengenommen, durch deren Zutritt ein Metall zu salpetersaurem Salze wird, in den salpetersauren Salzen = 358 sei.

1 Atomgewicht Blei (1294 Gr.) ist 114 Cubikcentimeter gross; bei der Oxydation zu Bleioxyd, wobei 1 At. = 100 Gr. Sauerstoff aufgenommen werden, vergrössert sich das Volum um 32 Cubikcentimeter. Dieselbe Vergrösserung des Volums tritt ein, wenn sich 1 At. Kupfer (396 Gr., 44 Cubikcentim.) oder 1 At. Quecksilber (1266 Gr.; 93 Cubikcentim.) gleichfalls durch Aufnahme von 100 Gr. Sauerstoff oxydiren. Wenn 1 At. Titan (304 Gr.; 57 Cubikcentim.) durch Aufnahme von 2 At. = 200 Gr. Sauerstoff zu Titansäure oxydirt wird, so vergrössert sich das Volum um 2mal 32 = 64. Werden 2 At. Eisen (678 Gr.,

Digitized by Google

88 Cubikcentim.) durch 3 At. = 300 Gr. Sauerstoff in Eisenoxyd umgebildet, so vergrössert sich das Volum um 3mal 32 = 96.

Diese Erscheinungen lassen sich in der Annahme zusammenfassen, dass das specifische Volum der angegebenen Metalle in diesen Oxyden noch dasselbe sei, wie das, welches sie im isolirten Zustande haben, und dass, da 100 Gr. Sauerstoff in diesen Oxyden den Raum von 32 Cubikcentim. erfüllen, das specifische Volum von 1 At. Sauerstoff = 32 sei.

Die Annahme, dass das spec. Volum der Metalle in ihren Verbindungen mit Sauerstoff ungeändert bleibe, hat Kopp bestätigt gefunden bei Antimon, Blei, Cadmium, Chrom, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Quecksilber, Silber, Titan, Wismuth, Wolfram, Zinn, Zink, kurz bei den schweren Metallen mit Ausnahme des Arsens. Die Metalle der Alkalien und Erden sind aber in ihren Verbindungen mit einem andern als ihrem ursprünglichen specifischen Volume enthalten, welches indessen in allen Verbindungen, z. B. in allen Salzen, für jedes Metall ein constantes zu sein scheint. Hinsichts der Verbindungen der schweren Metalle mit Sauerstoff ist jedoch noch zu bemerken, dass in einigen Oxyden das specifische Volum des Sauerstoffes nicht zu 32 angenommen werden kann. Wenn 1 Atomgewicht Zinn zu Zinnoxyd, SnO^2 oxydirt wird, so verursachen die zutretenden 2 At. Sauerstoff nur eine Volumszunahme von 32 Cubikcentim., wonach also 1 At. Sauerstoff (100 Gr.) in diesem Oxyde nur einen Raum von 16 Cubikcentim. erfüllt. Auch für SbO^3 und Cr^2O^3 ist anzunehmen, dass in ihnen der Sauerstoff mit dem spec. Volum 16 enthalten sei. Für die Oxyde Cu^2O, AgO, HgO und MoO^3 ist endlich anzunehmen, dass in ihnen der Sauerstoff das spec. Volum 64 habe.

Man ist früher der Meinung gewesen, dass zwei Bestandtheile selbst isomorph sein müssten, wenn ihre analogen Verbindungen isomorph sind. So schloss man z. B. auf den Isomorphismus der Elemente, wenn ihre analogen Verbindungen isomorph sind. Eine directe Controlle für solche Schlussfolgerungen war schwierig, insofern die meisten Elemente in Formen des regulären Systems krystallisiren; es kommen aber Körper, welche in keiner Art analog und gar nicht als isomorph zu betrachten sind, in ganz gleichen Formen des regulären Systems vor, so dass auch umgekehrt gleiche Krystallgestalt in diesem Systeme nicht als Beweis für Isomorphismus gelten kann. Auf der andern Seite lernte man Beispiele kennen, dass elementare Körper nicht isomorph zu sein brauchen, obgleich die analogen Verbindungen von ihnen isomorph sind. Dies gilt z. B. für viele analoge Verbindungen von Phosphor und Arsen, obgleich der Phosphor selbst eine reguläre, das Arsen aber eine hexagonale Krystallform hat. Wenn man berücksichtigt, dass nach den am sichersten constatirten Fällen von Isomorphismus mit dem Statthaben desselben stets vollkommene oder

Digitized by Google

annähernde Gleichheit des specifischen Volums verbunden ist, wenn man ferner die Resultate berücksichtigt, welche sich als die wahrscheinlichsten für die Zusammensetzung der Verbindungen nach Volumen herausgestellt haben, so überzeugt man sich leicht, dass die entsprechenden Elemente isomorpher analoger Verbindungen nicht nothwendig selbst isomorph zu sein brauchen, kann sich aber auch davon Rechenschaft geben, wie aus Bestandtheilen, deren specifische Volume zu verschieden sind, als dass für sie Isomorphismus statthaben könnte, doch analoge Verbindungen sich bilden können, deren specifische Volume sich hinlänglich nahe sind, um Isomorphismus zuzulassen.

Zwei Körper können z. B. im isolirten Zustande ganz verschiedene specifische Volume haben, und doch analoge Verbindungen bilden, welche isomorph sind, und deren specifische Volume sich dem Verhältnisse der Gleichheit nähern, in der Art, dass der eine Körper mit einem andern specifischen Volum in die Verbindung eingeht, als sein ursprüngliches ist. Ist das geänderte specifische Volum dieses Körpers demjenigen nahe gleich, mit welchem der andere Körper in seinen Verbindungen enthalten ist, so müssen durch Vereinigung mit denselben Volumen anderer Bestandtheile analoge Verbindungen entstehen, deren specifische Volume nahe gleich sind. Auch in der Art können isomorphe analoge Verbindungen nicht isomorpher Bestandtheile entstehen, dass der gemeinschaftliche Bestandtheil in beiden Verbindungen mit verschiedenem specifischem Volum enthalten ist. Chrom und Eisen sind an und für sich nicht isomorph; das specifische Volum des ersteren ist 69, das des letzteren 44, also keinesweges gleich. Aber in das Chromoxyd geht der Sauerstoff mit dem specifischen Volum 16, in das Eisenoxyd mit dem specifischen Volum 32 ein; das specifische Volum des Chromoxydes, Cr^2 (= 69 . 2 = 138) + O^3 (16 . 3 = 48) ist 186, das des Eisenoxydes Fe^2 (= 44 . 2 = 88) + O^3 (32 . 3 = 96) ist 184, welche Zahlen fast vollkommen gleich sind, die Verbindungen des Chromoxydes und des Eisenoxydes können also isomorph sein, wie es auch in der That der Fall ist. Noch häufiger bilden Körper, welche selbst nicht isomorph sind, analoge isomorphe Verbindungen in der Art, dass sie sich mit überwiegenden Mengen derselben andern Bestandtheile vereinigen. Titan (spec. Volum = 57) hat ein von dem des Eisens (spec. Vol. = 44) sehr abweichendes specifisches Volum; wenn aber 1 At. Titan (spec. Vol. 57) und 1 At. Eisen (spec. Vol. 44) sich mit 3 At. Sauerstoff (spec. Vol. 32 . 3 = 96) vereinigen, so entsteht eine Verbindung, deren specifisches Volum (57 + 44 + 96) = 197 ist; das specifische Volum des Eisenoxydes Fe^2O^3 ist aber 184; die Zahlen 197 und 184 nähern sich aber dem Verhältnisse der Gleichheit soweit, dass die Verbindungen, denen sie angehören, isomorph sein können. Wahrscheinlich geschieht es auf diese Art, dass Körper, welche gar keine Analogie und an und für sich gewiss keinen Isomorphismus

Digitized by Google

zeigen, doch analoge isomorphe Verbindungen bilden können, wenn sie nur mit überwiegend viel von denselben andern Bestandtheilen verbunden sind. Wenn analoge überchlorsaure und übermangansaure Salze isomorph sind, so ist hiervon als Ursache nicht eine Aehnlichkeit zwischen Chlor und Mangan anzunehmen, sondern es erklärt sich dadurch, dass in beiderlei Salzen 8 Atome Sauerstoff enthalten sind, der also hier in solcher Menge vorwaltet, dass die Verschiedenheit der in geringerer Menge darin enthaltenen andern Körper überwogen wird. Je geringer die Verschiedenheit dieser Körper ist, in desto geringerer Menge wird das Zutreten des gemeinschaftlichen Bestandtheils erforderlich sein, wie z. B. oben bei Titan und Eisen.

Wenn wir nun zu dem specifischen Volum der Flüssigkeiten übergehen, so sind hier besonders Verbindungen aus der organischen Chemie Gegenstand der Untersuchungen gewesen. Diese haben um so mehr Interesse, als sich bei ihnen klarer herausgestellt hat, wie die bekannte Aenderung der specifischen Volume durch die Temperatur aufzufassen ist, welche Berücksichtigung bei der Untersuchung der festen Verbindungen nur unvollkommen möglich ist.

Kopp fand, dass analoge flüssige Verbindungen gleiche Differenzen ihrer specifischen Volume haben, dass z. B. das specifische Volum jeder Aethylverbindung um 234 grösser ist, als das der entsprechenden Methylverbindung, das specifische Volum jedes Säurehydrats um 534 kleiner, als das der Verbindung der Säure mit Aethyloxyd, und um 300 kleiner, als das der Verbindung der Säure mit Methyloxyd, und dass solche Regelmässigkeiten für alle analoge Flüssigkeiten gelten. Ein Paar Beispiele werden dies erläutern:

Substanz.	Atomgewicht.	Spec. Gewicht.	Spec. Volum.	Differenz.
Aethyljodid	1912	1,907	1018	234
Methyljodid	1766	2,253	784	
Essigsaures Aethyloxyd	1100	0,886	1241	234
Essigsaures Methyloxyd	925	0,919	1007	
Benzoësaures Aethyloxyd	1875	1,054	1779	234
Benzoësaures Methyloxyd	1700	1,100	1545	

Die Constanz der Differenz gilt aber nur für gleich weit von den Siedepuncten abstehende Temperaturen.

Die specifischen Volume der Flüssigkeiten dürfen zur Vergleichung nicht bei Temperaturen gemessen werden, welche durch dieselben Temperaturgrade bestimmt sind, sondern bei Temperaturen, wo die Wärme gleichen Einfluss auf die Flüssigkeit ausübt, d. h. wo die Dämpfe derselben gleiche Spannkraft haben. Solche Temperaturen nennt man correspondirende. Die Siedepuncte der Flüssigkeiten, wie sie sich bei demselben Luftdrucke ergeben, sind z. B. solche correspondirende Temperaturen zur Betrachtung der specifischen Volume

Digitized by Google

derselben. Eine Temperatur von 57° für den Alkohol ist correspondirend mit einer von 16° für den Aether, weil bei diesen Wärmegraden die Dämpfe der beiden Flüssigkeiten gleiche Spannkraft haben.

Nur für wenige Flüssigkeiten sind die Spannkräfte der Dämpfe für viele verschiedenen Wärmegrade, und somit die correspondirenden Temperaturen genau ermittelt. Um auch für die andern Flüssigkeiten diese mindestens annähernd zu haben, setzt man mit Dalton voraus, dass die Spannkräfte der Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten bei gleich weiten Abständen von den Siedepuncten annähernd gleich seien, und braucht als correspondirende Temperaturen die gleichweit von den Siedepuncten abstehenden.

Sowohl Kopp als Schroeder haben dann durch genaue Vergleichung der specifischen Volume flüssiger organischer Verbindungen bei correspondirenden Temperaturen die specifischen Volume zu bestimmen gesucht, mit welchen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in organischen Verbindungen enthalten sind, um das specifische Volum und somit die Dichtigkeit jeder aus diesen Elementen bestehenden flüssigen Verbindung, deren atomistische Zusammensetzung und Siedepunct bekannt sind, für jede Temperatur in grosser Uebereinstimmung mit den Beobachtungen berechnen zu können. Kopp gelangte auf diese Weise zu der Wahrnehmung, dass für correspondirende Temperaturen 1 Atomgewicht (100 Gewichtstheile) Sauerstoff in einer flüssigen Verbindung denselben Raum einnimmt, wie 2 Atomgewichte (12,5 Gewichtstheile) Wasserstoff. Alkohol $C^4H^{12}O^2$, und Essigsäurehydrat $C^4H^8O^4$, weichen in ihren Formeln dadurch von einander ab, dass der erstere 4 At. Wasserstoff mehr und 2 At. Sauerstoff weniger enthält, als das letztere, so dass also 4 At. Wasserstoff in dem ersteren durch 2 At. Sauerstoff in dem letzteren vertreten sind. Da nun das specifische Volum von 4 At. Wasserstoff dem von 2 At. Sauerstoff gleich ist, so haben Alkohol und Essigsäurehydrat bei correspondirenden Temperaturen gleiches specifisches Volum.

Bezeichnen wir das specifische Volum des Sauerstoffes durch O, das des Wasserstoffes durch H, so ist $O = 2H$. Das specifische Volum des Wassers, H^2O, bei dem Siedepuncte desselben ist aber den Beobachtungen zufolge = 117, wovon die eine Hälfte auf $O = 58{,}5$, die andere Hälfte aber auf $2H = 58{,}5$ kommt, woraus 29,25 für H folgt. 58,5 ist also das specifische Volum für O, und 29,25 für H, mit welchen Sauerstoff und Wasserstoff in flüssigen Verbindungen bei den Siedepuncten derselben enthalten sind.

Es ist nun noch nöthig, das specifische Volum des Kohlenstoffs, C, zu suchen. Nach Beobachtungen ist das specifische Volum des Aethers, $C^4H^{10}O$, bei dem Siedepuncte desselben = 663. Dieses ist die Summe von $4C + 10H + O$. Die specifischen Volume von $H = 29{,}25$ und $O = 58{,}8$ sind bekannt; also $10H = 292{,}5 + 58{,}8 = 351$.

Digitized by Google

Ziehen wir diese 354 von 663 ab, so bleiben für 4C 312, und hiervon giebt der vierte Theil, also 78, das spec. Volum von 1 At. Kohlenstoff an, mit welchem derselbe in flüssigen Verbindungen bei den Siedepuncten derselben enthalten ist.

In dem Vorhergehenden ist gezeigt, in welcher Weise der Einfluss der Temperatur bei der Betrachtung der specifischen Volume der Flüssigkeiten zu berücksichtigen ist. Schwieriger ist es anzugeben, in welcher Weise eine solche Berücksichtigung für feste Körper zu nehmen ist, welche Temperaturen für diese als correspondirende zu betrachten sind. Untersuchungen über diesen Gegenstand machen es wahrscheinlich, dass hier gleich weit von den Schmelzpuncten abstehende Temperaturen als correspondirende betrachtet werden können. Wir kennen aber die Ausdehnung durch die Wärme für die festen Körper, welche hierauf untersucht worden sind, nur für geringe Temperaturgrenzen mit Sicherheit, und es lassen sich noch nicht die specifischen Volume aller festen Körper für gleich weit von ihren Schmelzpuncten abstehende Temperaturen genauer angeben. Für solche Körper, welche nahe gleiche Schmelzpuncte haben, bezeichnen dieselben Thermometergrade auch correspondirende Temperaturen, und für solche hat sich ergeben, dass die Zunahmen ihrer specifischen Volume durch gleiche Temperaturerhöhung dieselben sind, oder in einfachen Verhältnissen stehen. So vergrössert sich durch Erwärmung von 0 bis 100° ein specifisches Volum Zink um nahe gleich viel wie ein specifisches Volum Wismuth, oder ein specifisches Volum Zinn. Dieselbe Temperaturerhöhung vergrössert um nahe gleich viel ein specifisches Volum Gold, und ein specifisches Volum Kupfer, oder ein specifisches Volum Platin, oder ein specifisches Volum Palladium. Das specifische Volum des Goldes bei 0° zu 65 gesetzt, ist das des Kupfers 44; durch Erwärmung um 100° wird das erstere zu 65,23, das letztere zu 44,23.

Schlüsslich ist noch zu erwähnen, dass eine Abhängigkeit des Siedepunctes flüssiger Verbindungen von der atomistischen Constitution unzweifelhaft vorhanden ist, wenn gleich die von verschiedenen Seiten hierüber angestellten Untersuchungen nicht zu völlig übereinstimmenden Resultaten geführt haben. Schroeder ist zu dem Resultate gekommen, dass die Kohlenwasserstoffverbindung C^2H^4 durch ihr Hinzutreten zu einer flüssigen Verbindung sehr häufig den Siedepunct derselben um 21° erhöht, wogegen Kopp nur eine Erhöhung von 19° durch mehrere Beispiele nachweist. Ferner hat Schroeder zahlreiche Fälle nachgewiesen, in welchen durch das Hinzutreten von C^2O^2 zu der Elementarzusammensetzung einer Substanz der Siedepunct derselben um 57 bis 61° erhöht wird. Da dieser Gegenstand jedoch in das specielle Studium der Lehre von den specifischen Volumen gehört, hier aber nur ein allgemeiner Ueberblick mitgetheilt werden sollte, so würde hier ein weiteres Eingehen in denselben zweckwidrig sein.

Digitized by Google

Substitution oder Metalepsie. (μεταλῆψις, die Nachfolge).

Es ist eine in der Chemie sehr wohl bekannte und begründete Thatsache, dass die sogenannten Salzbilder, Fluor, Chlor, Brom und Jod, ausser in der Eigenschaft, mit den Metallen Salze zu bilden, auch in ihrer grossen Verwandschaft zum Wasserstoff übereinkommen, mit welchem sie die sogenannten Wasserstoffsäuren bilden. Diese Verwandschaft ist bei den mächtigeren Salzbildern so stark, dass sie auch aus einem zusammengesetzten Körper den in ihm enthaltenen Wasserstoff auszuscheiden und mit sich zu verbinden streben, wie denn bekanntlich im Wasser, unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, dem Sauerstoffe durch Chlor der Wasserstoff entzogen wird, so dass in dem vom Sonnenlichte getroffenen Chlorwasser Chlorwasserstoffsäure entsteht. Fast alle organischen Substanzen, des Thierreichs wie des Pflanzenreichs, enthalten aber, mit sehr wenigen Ausnahmen, als wesentlichen Bestandtheil Wasserstoff, und zwar weniger fest gebunden, welcher daher leicht von den auf organische Substanzen einwirkenden Salzbildern gänzlich oder auch nur zum Theil abgeschieden wird, um mit letzteren neue chemische Verbindungen einzugehen. Hierauf beruht die zerstörende Wirkung, welche das Chlor auf Thier- und Pflanzenkörper ausübt.

Hierbei wird aber nicht allein der Wasserstoff aus der organischen Verbindung durch das Chlor zum Theil oder gänzlich ausgeschieden, sondern letzteres tritt auch Aequivalent für Aequivalent in die Stelle des Wasserstoffes ein, ohne, nach Dumas, den chemischen Charakter der chemischen Verbindung *wesentlich* zu verändern, und hierauf hat Dumas seine Theorie der Substitutionen oder Metalepsie gegründet. Als erstes Beispiel von Substitution führte Dumas die von ihm dargestellte sogenannte Chloressigsäure an. Wird nämlich Essigsäure $C^4H^3O^3$ anhaltend mit Chlor behandelt, so nimmt dieses nicht nur die 3 Aeq. Wasserstoff weg, sondern es treten auch nur 3 Aeq. Chlor in deren Stelle in die Verbindung ein, die dadurch zu $C^4Cl^3O^3$ wird, und, da der Charakter der Verbindung dadurch nicht wesentlich verändert worden ist, Chloressigsäure genannt werden muss.

Die Wichtigkeit dieser Theorie ist einleuchtend, denn, wenn der elektropositive Wasserstoff durch das mächtig negativelektrische Chlor in einer chemischen Verbindung ersetzt werden kann, ohne dass die Eigenschaften derselben eine wesentliche Veränderung erleiden, so können diese nicht durch das elektrische Verhalten der in die Verbindung eingehenden Elemente bedingt sein, worauf doch die elektrochemische Theorie gegründet ist. Daher hat sich denn auch Berzelius gegen die Substitutionstheorie erklärt, und nicht nur die bedeutenden Verschiedenheiten in den Eigenschaften beider Säuren hervorgehoben,

Digitized by Google

sondern auch eine Erklärung des Prozesses nach den Grundsätzen der elektrochemischen Theorie gegeben. Zuerst geht nämlich das Bestreben des negativelektrischen Chlors allein dahin, sich mit dem ihm elektrisch entgegengesetzten Wasserstoffe zu verbinden, und die daraus resultirende Chlorwasserstoffsäure geht gasförmig davon; ist dann aber kein Wasserstoff mehr vorhanden, so wird das noch weiter zugeleitete Chlor seine Angriffe auf den Kohlenstoff richten müssen, welcher nun zur Hälfte von den beiden mächtig negativen Körpern Sauerstoff und Chlor angezogen wird, so dass die neue Verbindung, welcher man immerhin den Namen Chloressigsäure lassen kann, um ihre Abstammung anzudeuten, aus Chlorkohlenstoff und Chlorsauerstoff besteht, also $C^2Cl^3 + C^2O^3$ ist, wie die Essigsäure als aus Kohlenwasserstoff und Kohlensauerstoff, als $C^2H^3 + C^2O^3$, betrachtet werden kann. Beide Säuren sind also, wie Berzelius sie nennt, gepaarte Säuren, in welchen einmal C^2Cl^3, das andere mal C^2H^3 der Paarling von C^2O^3, d. h. von Oxalsäure, ist. Diese Erklärungsweise hat Berzelius festgehalten, und findet sie für alle fast zahllosen chemischen Producte zulässig und genügend, welche fortwährend von den jetzt nicht nur und ganz besonders in Frankreich, sondern in fast allen Ländern sehr zahlreich gewordenen Anhängern der Substitutionstheorie dargestellt worden sind, und für die Richtigkeit dieser Theorie sprechend angeführt werden.

Es kann hier nicht die Aufgabe sein, eine Meinung für die Richtigkeit der einen oder der andern Erklärungsweise der experimentel festgestellten Thatsachen abzugeben, sondern nur den wissenschaftlichen Standpunkt in dieser Beziehung zu bezeichnen, und es wird genügen, noch einige jener Thatsachen anzuführen.

In den bei weitem meisten hierher gehörigen Fällen findet eine Substitution des Wasserstoffs durch Chlor und demnächst durch Brom statt, es können aber auch andere einfache Körper, wie das Platin, ja, nach einer weiteren Ausdehnung dieser Theorie, selbst zusammengesetzte Körper, wie die Untersalpetersäure, NO^4, für den Wasserstoff eintreten, ohne dass der Character der chemischen Verbindung verändert wird. Dies gilt ferner nicht allein für Säuren, sondern auch für chemische Verbindungen von neutralen und selbst von basischen Eigenschaften, nur dass diese letzteren in demselben Verhältnisse schwächer werden, in welchem der Wasserstoff durch den substituirten elektronegativen Körper verdrängt wird, bis sie dann ganz verschwinden.

Beispiele von Säuren.

Die Benzoësäure . . . . . $C^{14}H^5O^3 + \dot{H}$

liefert bei der Behandlung mit Chlor . . . . . $C^{14}\overset{H^4}{\underset{Cl}{}}O^3 + \dot{H}$,

liefert bei der Behandlung mit Salpetersäure . . . . $C^{14}\overset{H^4}{\underset{NO^4}{}}O^3 + \dot{H}$,

Digitized by Google

in der ersteren erhaltenen Säure ist also 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor, in der zweiten durch 1 Aeq. Untersalpetersäure ersetzt.

Die Salicylsäure $C^{14}H^5O^5 + \dot{H}$

giebt Chlorsalicylsäure $C^{14}\overset{H^4}{\underset{Cl}{}}O^6 + \dot{H}$.

- Bromsalicylsäure $C^{14}\overset{H^4}{\underset{Br}{}}O^5 + \dot{H}$.

- Nitrosalicylsäure $C^{14}\overset{H^4}{\underset{NO^4}{}}O^5 + \dot{H}$.

Die Pikrinsalpetersäure, Kohlenstickstoffsäure, $C^{12}H^3N^3O^{14}$, welche Berzelius als eine gepaarte, unveränderte Salpetersäure enthaltende, Säure, als $(C^{12}H^3NO^5)\,\dddot{N} + \dot{H}\dddot{N}$, betrachtet, lässt sich als eine Verbindung denken von . . . . . $C^{12}\overset{H^2}{\underset{(NO^4)^3}{}}O + \dot{H}$,

d. h. als ein einfaches Substitutionsproduct von $C^{12}H^6O + \dot{H}$, nämlich der von Runge im Steinkohlentheeröl entdeckten, und später von Laurent unter dem Namen Phenylhydrat entdeckten Verbindung, in welchem 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Untersalpetersäure vertreten sind.

Beispiele von basischen und neutralen Verbindungen.

Ammoniumoxyd NH^4O.

Platinammoniumoxyd $N\overset{H^3}{\underset{Pt}{}}O$, welches Berzelius als $Pt + NH^3$ bezeichnet, d. h. als eine Verbindung von Platinoxydul mit Ammoniak.

Anilin $C^{12}H^7N$.

Nitranilin $C^{12}\overset{H^6}{\underset{NO^4}{}}N$.

Das Nitranilin ist, nach Muspratt und Hofmann, zwar eine schwache Base, aber es verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen, welche dieselbe Constitution besitzen, als die correspondirenden Anilinverbindungen, wogegen das Nitrodibromanilin $C^{12}(NO^4)\overset{H^4}{\underset{Br^2}{}}N$ schon vollkommen neutral ist, und sich weder mit Säuren noch mit Basen verbindet.

Dasselbe gilt für die folgenden Verbindungen, in welchen auf gleiche Weise die basischen Eigenschaften desto schwächer werden, und endlich ganz verschwinden, je mehr Wasserstoff verdrängt und eine elektronegative Substanz substituirt wird.

Chloranilin $C^{12}\overset{H^6}{\underset{Cl}{}}N$.

Dichloranilin $C^{12}\overset{H^5}{\underset{Cl^2}{}}N$.

Digitized by Google

Trichloranilin	$C^{12}\frac{H^4}{Cl^3}N$.
Bromanilin	$C^{12}\frac{H^6}{Br}N$.
Dibromanilin	$C^{12}\frac{H^5}{Br^2}N$.
Tribromanilin	$C^{12}\frac{H^4}{Br^3}N$.
Chlorodibromanilin	$C^{12}\frac{H^4}{Cl\ Br^2}N$.

Fernere neutrale Substitutionsproducte von Anilin sind:

Schwefelkohlenstoffanilin	$C^{12}\frac{H^6}{S}N$.
Kohlenoxydanilin	$C^{12}\frac{H^6}{CO}N$.

Die Formeln der zusammengesetzten Körper sollen eine Anschauung geben, wie wir uns die in die Verbindung eingehenden Elemente geordnet zu denken haben. Ob diese Anschauungsweise, ob diese Formel, der Wirklichkeit entspricht oder nicht, lässt sich gewöhnlich mit völliger Gewissheit nicht entscheiden, und wir müssen uns meistens mit Wahrscheinlichkeiten begnügen, die aus dem chemischen Verhalten dieser Körper hergenommen sind. Wie viel Wahrscheinlichkeit also für die nach der Substitutionstheorie entworfenen Formeln vorhanden sei, lässt sich nur aus einem ins Einzelne gehenden Studium dieser und ähnlicher Körper beurtheilen. Hier kam es nur darauf an, eine kurze Darstellung der sogenannten Substitutionstheorie zu geben, die in einem geschichtlichen Ueberblick der heutigen Chemie nicht mit Stillschweigen übergangen werden konnte. Kaum ist es endlich nöthig zu erwähnen, dass sämmtliche Substitutionsformeln in die der elektrochemischen Theorie entsprechenden Formeln umgesetzt werden können, wie oben an einigen Beispielen gezeigt worden ist. Diese letzteren Formeln und mit ihnen die elektrochemische Theorie als ungenügend und unrichtig zu verwerfen, ist für jetzt wohl noch kein hinreichender Grund vorhanden, und es müssten entscheidendere Gründe vorgebracht werden, um uns zu der an sich wenig wahrscheinlichen Annahme zu nöthigen, dass z. B. 1 Aeq. Wasserstoff durch einen aus 5 Aeq. zweier davon chemisch wesentlich verschiedener Elemente zusammengesetzten Körper, wie es die Untersalpetersäure, NO^4, ist, überhaupt vertreten werden könne, und zwar ohne dass dieses einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften der chemischen Verbindung äussere.

Digitized by Google

Digitized by Google

Acetum aromaticum. *Aromatischer Essig.*

Nimm: *Rosmarinblätter,*
Salveiblätter,
Pfeffermünzblätter, von jedem *zwei Unzen.*
Gewürznelken,
Zittwerwurzel,
Angelikawurzel, von jedem *eine halbe Unze.*

Zerschnitten und zerstossen giesse auf
Rohen Essig sechs Pfund.

Macerire vier Tage hindurch in einem verschlossenen Gefässe, dann presse aus und filtrire. Bewahre es in wohl verstopften Gefässen auf

Er sei klar und von rothbrauner Farbe.

Der aromatische Essig führte sonst auch den Namen Pestessig (*Acetum pestilentiale*), weil er als Verwahrungsmittel gegen die Pest und ansteckende Krankheiten in grossem Rufe stand; er wurde dabei zum Mundausspülen, zum Einziehen in die Nase, Waschen, Räuchern, auch zum innerlichen Gebrauche empfohlen. Zur Zeit der Pest in Marseille sollen 4 Männer, welche durch diesen Essig sich gegen Ansteckung geschützt hielten, die an der Pest darniederliegenden Kranken unter dem Schein der Hülfsleistung beraubt haben, daher er auch den Namen: Essig der vier Räuber (*Vinaigre des quatre voleurs*) erhielt.

Der aromatische Essig muss klar, von rothbrauner Farbe sein, einen kräftigen, angenehm gewürzhaften, sauren Geruch, den er besonders in der Wärme oder beim Verreiben entwickelt, einen gleichen Geschmack haben und nicht kahmig sein. Er giebt in Krankenzimmern ein angenehmes erfrischendes Räucherungsmittel ab.

Acetum concentratum. *Concentrirter Essig.*

Nimm: *Essigsaures Natron drei Pfund,*
Rohe Schwefelsäure zwei Pfund,

die mit

Einem Pfunde gemeinen Wassers

verdünnt worden.

Digitized by Google

Es werde die Destillation aus einem gläsernen Gefässe bewirkt, bis *drei und dreissig Unzen* übergegangen sind.

Das Destillat werde mit *destillirtem Wasser* verdünnt, dass das spec. Gew. = 1,040 sei, und so, dass eine Unze hinreiche, um drei Drachmen trocknen reinen kohlensauren Kali's zu neutralisiren, bewahre ihn in wohl verstopften Gefässen auf.

Er sei klar, farblos, von Brenzlichem, von Schwefelsäure und schwefliger Säure frei.

Er enthält in 100 Theilen 25 Theile wasserleerer Säure.

Schon im 15. Jahrhunderte hat man eine stärkere Essigsäure, als sie der rohe Essig darbietet, zu gewinnen versucht, und das von den beiden Holland's befolgte Verfahren bestand darin, dass essigsaure Metallsalze, als Bleizucker und Grünspan, der trocknen Destillation unterworfen wurden. Das gewonnene Destillat erhielt den Namen Grünspanessig, Blei- oder Kupfergeist, man nannte es auch wohl schärfsten Essig (*Acetum acerrimum*). Stahl gab 1697 an, den Essig durch Gefrieren zu concentriren (*Acetum per frigus concentratum*). Wenn indessen die auf die erste Weise bereitete Essigsäure nicht nur mit brenzlichen Producten der Essigsäure, sondern auch mit Theilchen desjenigen Metalls, aus welchem sie gewonnen worden, verunreinigt war, so bot das zweite Verfahren andere Nachtheile dar, denn es ging nicht allein viel Essigsäure verloren, welche zwischen den Eiskrystallen haftete, sondern der concentrirte Essig enthielt noch alle die fremdartigen Theile und Unreinigkeiten, welche sich in dem rohen Essig vorfinden, als schleimige Theile, Aepfelsäure, Farbe- und Extractivstoff u. dergl. Bei beiden war überdem der Grad der Concentration jedesmal verschieden und unbestimmt. Den rechten Weg, einen reinen verstärkten Essig zu gewinnen, zeigte indess bald darauf, nämlich 1723, Stahl, indem er vorschlug, essigsaures Kali oder essigsaures Blei mit der Hälfte ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure zu destilliren. Dennoch wurde nicht die bessere, sondern die bisherige unzweckmässige Methode, durch trockne Destillation des Grünspans eine brenzliche Essigsäure zu bereiten, befolgt, bis endlich 1772 Westendorff seine Methode, die concentrirte Essigsäure zu bereiten, bekannt machte, die von der durch Stahl angegebenen nur darin abwich, dass statt des essigsauren Kali's essigsaures Natron angewandt wurde. Der auf diese Weise gewonnene Essig erhielt den Namen Westendorff'scher Essig. Darauf wurde in der Preussischen Pharmakopöe von 1799, um stets ein Präparat von gleicher Stärke zu erhalten, vorgeschrieben, ein bestimmtes Gewicht von kohlensaurem Kali mit destillirtem Essig zu neutralisiren, das Fluidum bis auf ein bestimmtes Gewicht abzudampfen und dann mit Schwefelsäure und einem Zusatze von Braunstein zu destilliren. Da das kohlensaure Kali eine bestimmte Quantität Säure zur Neutralisation erfordert, so war die Stärke des destillirten Essigs ohne Einfluss, indem von starkem eine geringere, von schwachem eine grössere Menge erforderlich war, um das vorgeschriebene Gewicht kohlensaures Kali zu neutralisiren und dasselbe in essigsaures Kali zu verwandeln. In der bis auf ein bestimmtes Gewicht abgedampften Auflösung dieses Salzes musste also eine bestimmte Menge Essigsäure enthalten sein, was denn auch für das durch Schwefelsäure daraus gewonnene Destillat Gültigkeit hatte. Der Zusatz von Braunstein hatte den Zweck, die Bildung von brenzlichen Producten aus den organischen Substanzen, von denen auch der destillirte Essig niemals völlig frei erhalten werden kann, zu verhüten,

Digitized by Google

indem dieselben durch den aus dem Braunstein frei werdenden Sauerstoff vollständig oxydirt, verbrannt werden. Da indessen das aus der Pottasche gewonnene kohlensaure Kali niemals völlig rein ist und stets etwas Chlorkalium (salzsaures Kali) enthält, welches durch die minder mächtige Essigsäure nicht zersetzt wird, also der Auflösung des essigsauren Kali's beigemischt bleibt, wie dieses aber durch die Schwefelsäure bei der Destillation zersetzt wird, so war der gewonnene concentrirte Essig stets durch eine geringe Menge Salzsäure verunreinigt. Daher ist denn diese auch noch in der 5. Ausgabe der Preussischen Pharmakopöe von 1829 enthaltene Vorschrift jetzt verlassen worden. Schon früher hatten DOLLFUSS, PIEPENBRING, DÖRFFURT vorgeschrieben, den concentrirten Essig aus dem essigsauren Bleioxyd durch Destillation mit Schwefelsäure zu gewinnen, doch gab erst BUCHOLZ 1804 die richtigen Verhältnisse hierzu an.

Nach Vorschrift unserer Pharmakopöe werden drei Pfund essigsaures Natron mit 2 Pfunden roher Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Bei *Natrum aceticum* wird die Bereitung dieses Salzes angegeben werden, welches im gut krystallisirten Zustande ein sehr reines, von fremden Beimischungen freies Salz darstellt, so dass es ganz vorzüglich geeignet ist zur Gewinnung eines reinen Präparats. Da es hier nur die Absicht ist, eine verdünnte Essigsäure, jedoch von einem bestimmten Concentrationsgrade, darzustellen, so kann das krystallisirte, 6 Aequ. oder 39,5 Proc. Wasser enthaltende, essigsaure Natron hierzu verwendet werden, und es ist nur nöthig, die erforderliche Quantität Schwefelsäure darauf einwirken zu lassen.

Ein Aequ. krystallisirtes essigsaures Natron wiegt 1708,9 und erfordert zu seiner Zersetzung 1 Aequ. Schwefelsäurehydrat, 613,6 wiegend, es erfordern also die 3 Pfd. des genannten Salzes 1,08 Pfd. Schwefelsäurehydrat zu ihrer Zersetzung, so dass mit Rücksicht auf den gewöhnlich etwas grösseren Wassergehalt in der rohen Schwefelsäure, deren Gegenwart im Ueberschuss nicht nur ohne Nachtheil ist, sondern noch die Operation begünstigt, während die vorgeschriebenen 2 Pfd. rohe Schwefelsäure mehr als ausreichend zur Zersetzung des Salzes sind. Dieser Ueberschuss an Schwefelsäure ist dadurch für die Destillation förderlich, dass das Natron aus dem essigsauren Salze in zweifach schwefelsaures Natron verwandelt wird, welches in dem Rückstande aufgelöst bleibt, wogegen, wenn auf 1 At. essigsaures Natron nur gerade 1 At. Schwefelsäure genommen wird, das neutrale schwefelsaure Natron gebildet wird, welches am Ende der Destillation sich abzusetzen anfängt, ein stossendes Sieden bewirkt, wodurch Theilchen von der siedenden Masse hinaufgeworfen werden und in den Hals der Retorte gelangen, wodurch das Destillat verunreinigt wird; durch die Stösse beim Sieden kann selbst die Retorte zerschlagen werden. Die Schwefelsäure muss vorher mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt werden, damit nicht bei der plötzlichen energischen Einwirkung der concentrirten Säure auf das Salz ein Theil der Essigsäure verflüchtigt werde und verloren gehe. Das Mischen der Schwefelsäure mit dem Wasser kann auf die Weise geschehen, dass man zu dem in einem weiten offenen Glase enthaltenen Wasser die Schwefelsäure in kleinen Antheilen unter fortwährendem Umrühren hinzugiesst, wobei, besonders bei grössern Quantitäten, zu starke Erhitzung vermieden werden muss, damit das Glas nicht reisse, oder schneller in einem bleiernen Gefässe, oder auch in Ermangelung desselben in einem Kessel von Gusseisen, den man in Schnee oder Wasser abkühlt.

Das essigsaure Natron wird in eine trockne Glasretorte von entsprechender Grösse geschüttet und der Retortenhals, falls etwas von dem Salze daran haften geblieben sein sollte, mittelst Federposen gereinigt, worauf die erkaltete verdünnte Schwefelsäure durch einen Glastrichter, an welchen eine längere

Digitized by Google

Glasröhre im rechten Winkel angeblasen ist, die bis in den Bauch der Retorte reicht, gegossen wird, so dass der Hals der Retorte

von der Flüssigkeit nicht berührt wird. Die Retorte darf nur bis $^2/_3$, höchstens bis $^3/_4$ ihres Raums angefüllt sein, und durch gelindes Umschütteln bewirkt man die Mischung des Salzes mit der Säure. Hierauf wird die Retorte nach den Regeln der Kunst in die Sandkapelle gebracht und ein hinreichend grosser Ballon so angefügt, dass der Retortenhals bis fast zur Mitte des Bauches reicht, worauf man die Fugen genau verklebt. Die Retorte, die auf einer etwa $^1/_2$ Zoll hohen Schicht Sand ruht, wird dann mit gesiebtem Sande so weit beschüttet, dass dieser das Niveau der Flüssigkeit in derselben äusserlich erreicht. Man giebt zuerst gelindes Feuer, damit sich das Ganze gleichmässig erwärme, verstärkt dann aber dasselbe bis zum gelinden Kochen des Gemisches, welches am besten durch Torffeuer unterhalten wird. Den aus dem Sandbade hervorragenden Theil der Retorte mit einem Hute von Pappe, der aber das Glas nicht berühren darf, zu bedecken, um die zu frühe Verdichtung des Essigsäuredampfes zu verhüten, ist bei gut geleiteter Abkühlung des Ballons nicht nöthig, weil dann die Verdichtung der Dämpfe in dem Ballon so schnell von statten geht, dass dieselben ununterbrochen aus der Retorte dorthin strömen. Die Abkühlung des Ballons geschieht aber auf die Weise, dass man denselben mit einem wollenen Tuche bedeckt und auf dieses ununterbrochen einen Strahl kalten Wassers leitet. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis 33 Unzen übergegangen sind, was man auf die Weise findet, dass man den Raum, welchen 33 Unzen Wasser in dem Ballon in der Lage, wie er an die Retorte angefügt wird, einnehmen, äusserlich mit einem Striche bezeichnet hat. Die 3 Pfund = 36 Unzen essigsaures Natron enthalten auf 8,2 Unzen Natron 27,8 Unzen Essigsäure und Wasser, so dass von den mit der Schwefelsäure gemischten 12 Unzen Wasser nur noch 5,2 Unzen Wasser mit übergehen dürfen, um 33 Unzen Destillat zu erhalten. In der Retorte bleiben das neu gebildete schwefelsaure Natron, Schwefelsäure und Wasser. Je weiter die Destillation vorrückt, je mehr sich die Mischung in der Retorte concentrirt, desto höher kann die Temperatur derselben steigen, so dass bei zu starker Feuerung gegen Ende der Destillation etwas Schwefelsäure mit übergerissen, ja selbst schweflige Säure gebildet werden kann durch Einwirkung der organischen Substanzen, die im Wasser, in der Schwefelsäure enthalten waren, auf die Schwefelsäure bei höherer Temperatur, wodurch eine Verunreinigung des Destillats mit Schwefelsäure und schwefliger Säure möglich wird. Wenn sich aber dasselbe bei der Prüfung auf die weiter unten anzugebende Weise als rein ausweist, so wird das spec. Gew. desselben bestimmt, und wenn dieses grösser als 1,040 ist, so viel destillirtes Wasser zugesetzt, dass es das angegebene spec. Gew. zeigt, bei welchem es gerade so viel wasserleere Essigsäure enthält, nämlich in 100 Theilen 25 Theile, dass eine Unze hinreicht, um drei Drachmen reines trocknes kohlensaures Kali zu neutralisiren.

Die Gewinnung der Essigsäure beruht hier auf der grösseren Verwandschaft der Schwefelsäure zu dem Natron, und zugleich auf der Flüchtigkeit der Essigsäure in der Destillationshitze, so dass dieselbe vollständig abgeschieden und übergetrieben wird, wogegen das Natron mit der Schwefelsäure vereinigt als Glaubersalz zurückbleibt. Es ist aber einleuchtend, dass nicht blos das essigsaure Kali und Natron durch die mächtige Schwefelsäure zersetzt werden, sondern dass dies von allen essigsauren Salzen gilt, so dass man sich der mei-

Digitized by Google

sten von ihnen mit gleichem Erfolge zur Gewinnung des concentrirten Essigs bedienen könnte, wobei jedoch der Kostenpreis zu berücksichtigen bleibt. In dieser letztern Rücksicht empfiehlt sich nun ganz vorzüglich das fabrikmässig bereitete wohlfeile essigsaure Bleioxyd, der Bleizucker des Handels, und Bucholz gab zuerst, wie bereits oben erwähnt, die richtigen Verhältnisse an, nämlich auf 64 Unzen Bleizucker 48¾ Unzen Schwefelsäure, die vorher mit 30 Unzen Wasser verdünnt worden. Bucholz d. Sohn empfahl dann (Brandes's Archiv XII, 342) dem Bleizucker etwas Glaubersalz und Braunstein zuzusetzen, wodurch man besonders bei etwas grösseren Quantitäten den Vortheil gewinnt, dass das Destillat nicht brenzlich wird und der Rückstand in der Retorte, das unlösliche schwefelsaure Bleioxyd, sich leichter mit Wasser ausspülen lässt. Dieses ist dann freilich durch den Braunstein verunreinigt und zu technischem Gebrauche nicht mehr tauglich; jedoch ist sein Werth auch nur sehr gering. Man erhält daher gleich bei der ersten Destillation unter Beobachtung der oben angegebenen Vorsichtsmassregeln ein völlig reines Präparat, wenn man 12 Pfund (à 16 Unzen) Bleizucker mit 16 Unzen zerfallenem schwefelsauren Natron und 6 Unzen Braunstein mengt und dieses Gemenge mit einem erkalteten Gemisch von 36 Unzen concentrirter Schwefelsäure und 42 Unzen Wasser der Destillation unterwirft und diese so lange fortsetzt, bis der Inhalt der Retorte trocken erscheint. Das Destillat wird mit so viel Wasser verdünnt, bis es das von der Pharmakopöe vorgeschriebene spec. Gew. von 1,040 zeigt.

Das zur Zersetzung von 12 Pfunden oder 192 Unzen Bleizucker erforderliche Quantum Schwefelsäure beträgt eigentlich nur 54 Unzen (2370 : 643 = 192 : 54), indessen muss etwas mehr Säure genommen werden, nicht allein weil die käufliche Schwefelsäure stets etwas mehr Wasser enthält, als sie der Rechnung nach enthalten sollte, sondern auch, weil der Braunstein, das Mangansuperoxyd, durch die Schwefelsäure in der Wärme zu Manganoxydul reducirt wird, welches sich mit der Säure zu schwefelsaurem Manganoxydul zu verbinden strebt, wozu selbst die angewandte Menge Schwefelsäure nicht völlig ausreicht, so dass man die Destillation bis zur völligen Trockne des Inhalts in der Retorte fortsetzen kann, ohne besorgen zu müssen, dass ein durch Schwefelsäure verunreinigtes Destillat erhalten werde. Durch den aus dem Braunstein entwickelten Sauerstoff wird der Bildung von brenzlichen Producten wie von schwefliger Säure vorgebeugt. Niemals aber darf der aus dem Bleizucker gewonnene Essig in den pharmaceutischen Gebrauch gezogen werden, bevor er nicht aufs Sorgfältigste auf Bleigehalt geprüft und davon frei befunden worden ist. Sollte sich hierbei ein Bleigehalt ausgewiesen haben, so muss der Essig bei gelinder Hitze für sich rectificirt werden. Bei GeSenwart von Schwefelsäure muss das Destillat über etwas essigsaures Natron und bei schwefliger Säure zugleich über etwas Braunstein rectificirt werden, durch dessen Sauerstoff die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt und als solche von dem Natron des essigsauren Natrons zurückgehalten wird.

Ein guter concentrirter Essig muss klar und farblos sein, weder brenzlich noch schwefelig riechen und in einem Uhrglase verdunstet keinen Rückstand hinterlassen. Schwefelsäure wird durch essigs. und salpeters. Baryt angezeigt, wenn der entstehende weisse Niederschlag beim Verdünnen mit Wasser sich nicht wieder auflöst, in welchem Falle essigs. oder salpeters. Baryt allein dadurch präcipitirt worden war, dass der concentrirte Essig den Salzen ihr Auflösungsmittel, das Wasser, entzog, welche sich daher sogleich wieder auflösen, sobald Wasser zugesetzt wird; erfolgt aber die Auflösung nicht, so war schwefels. Baryt erzeugt worden, weil der Essig Schwefelsäure enthielt. Ein weniger empfindliches Reagens auf Schwefelsäure ist das essigsaure Bleioxyd, welches letztere mit der etwa

Digitized by Google

vorhandenen Schwefelsäure ein sehr schwer auflösliches Präcipitat giebt. Dem Essig beigemischte Salzsäure wird durch salpetersaures oder schwefels. Silber angezeigt. Ein Gehalt an Blei wird durch Schwefelsäure, wodurch schwefels. Bleioxyd gefällt wird, sicherer aber durch schwefelwasserstoffiges Wasser, oder durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas dargethan werden, indem das gefällte braunschwarze Schwefelblei der ganzen Flüssigkeit mehr oder weniger eine solche Farbe ertheilt. Das Schwefelwasserstoffgas ist zugleich ein Reagens auf schweflige Säure, in welcher der Sauerstoff an den Schwefel nur so lose gebunden ist, dass beim Zusammentreffen von schwefliger Säure mit Schwefelwasserstoffgas der Sauerstoff der erstern und der Wasserstoff der letztern zu Wasser zusammentreten, hierdurch der Schwefel aus beiden Verbindungen ausgeschieden wird und eine weissliche Trübung erzeugt. Eine noch empfindlichere Probe auf schweflige Säure ist die von PELLETIER, später von GIRARDIN empfohlene und dann noch von HEINTZ verbesserte, die darin besteht, dass man der zu prüfenden Flüssigkeit Zinnchlorür und Salzsäure und dann auch noch ein wenig schwefelsaures Kupferoxyd zusetzt, bis zum anfangenden Sieden erhitzt und dann erkalten lässt. Durch die reducirende Wirkung des Zinnchlorürs wird schwarzes Schwefelkupfer gebildet, welches auch in der geringsten Menge erkennbar ist.

Acetum crudum. *Roher Essig.*

Eine klare, farblose oder wenig gelbliche Flüssigkeit, Essigsäure und auch andere Materien enthaltend, die aus dem Wasser und denjenigen Substanzen herstammen, welche bei der Bereitung angewendet worden sind. Er wird in eigenen Fabriken bereitet, aus verschiedenen weinigen Flüssigkeiten oder aus höchst rectificirtem Weingeist, der mit Wasser verdünnt worden ist, durch die saure Gährung. Er enthalte so viel Säure, dass zwei Unzen hinreichen, um eine Drachme trocknen reinen kohlensauren Kali's vollkommen zu neutralisiren, und sei frei von fremden Säuren und Metallen.

Der Essig war den ältesten Völkern bekannt; schon Moses erwähnt desselben. Auf die Gewinnung musste man durch die von selbst in Säuerung übergehenden Fruchtsäfte geleitet werden. Wenn nämlich ein Fruchtsaft oder eine andere der Weingährung fähige Flüssigkeit nach Beendigung dieser Gährung der atmosphärischen Luft ausgesetzt bleibt, so fängt sie von Neuem an sich zu trüben, ihre innere Temperatur steigt, es entwickeln sich wieder Gasblasen von Kohlensäure und die Flüssigkeit wird in dem Masse sauer, als der Weingeist verschwindet. Dieser sauern Gährung müsse, nahm BOERHAVE (*Elementa Chimiae* 1732. II, 480) an, die Weingährung als nothwendig vorangehen, indessen ist es bekannt, dass das Sauerwerden der Gurken, des Kopfkohls (Sauerkraut) ohne dieselbe erfolgt. Ausserdem tritt die Essigsäure unter verschiedenen andern Umständen als Zersetzungsproduct auf.

Der gewöhnliche Essig wird durch Oxydation des Weingeistes auf Kosten des Sauerstoffs der Luft gebildet und muss dieselbe durch besondere Umstände herbeigeführt und befördert werden, denn ein in dem Verhältniss eines leicht säuernden Weines mit Wasser vermischter reiner Weingeist geht nicht in Essig über. Wenn ein der weinigen Gährung fähiger Fruchtsaft unter Zutritt der Luft sich in Essig verwandelt, so beruht dies auf der Gegenwart einer leicht zersetz-

Digitized by Google

baren stickstoffhaltigen Substanz, des Ferments, welche den weitern Zersetzungsprozess zuerst des Zuckers und dann des daraus gebildeten Weingeistes einleitet und bedingt, wovon bei *Vinum* ausführlicher die Rede sein wird. In den Weinländern, besonders in Frankreich, bringt man also jungen Wein in die sogenannten Säuerfässer, von nahe ein Oxhoft Inhalt, welche bis auf $\frac{1}{3}$ leer bleiben, damit die säuernde Flüssigkeit auf einer grossen Oberfläche mit der atmosphärischen Luft in Berührung bleibe. In andern Ländern werden Fruchtsäfte, Bier u. s. w. einer ähnlichen Behandlung unterworfen. Da aber diese Flüssigkeiten mehr oder weniger fremdartige Substanzen enthalten, welche in die daraus bereiteten Essige übergehen, so zieht man es vor, einen reineren Essig aus Branntwein zu bereiten. Das bisher gebräuchlich gewesene Verfahren war im Allgemeinen folgendes: Es wird eine sogenannte Essigmutter bereitet, wozu man ein Pfund gute Hefe mit 10 Pfd. Honig, 6 Pfd. gepulverten Weinstein, 6 Quart starken Essig, $\frac{1}{2}$ Pfd. Kartoffelstärke, welche mit der Hälfte des anzuwendenden Essigs zu Kleister gekocht wird, vermengt; das Gemenge setzt man einer mässigen Stubenwärme aus, wodurch innerhalb 3 bis 4 Tagen ein kräftiges Ferment gebildet wird. Die in Essiggährung zu versetzende Flüssigkeit wird aus 100 Quart Branntwein und 700 bis 800 Quart lauwarmen Flusswassers gemischt, und nachdem obige Essigmutter und 45 bis 46 Quart guten Essigs zugesetzt worden, rührt man das Ganze wohl durcheinander und vertheilt es in kleinere Fässer von $\frac{1}{2}$ bis 1 Oxhoft, welche bis etwa $\frac{3}{4}$ damit gefüllt und in der Säuerungsstube einer Temperatur von 18 bis 20° R. ausgesetzt werden. Nach wenigen Tagen beginnt die Essiggährung, in deren Folge die Flüssigkeit nach und nach trüber und dabei wärmer wird, in eine gelinde innere Bewegung geräth und ein zischendes Geräusch wahrnehmen lässt; auf ihrer Oberfläche entsteht eine kahmige Haut oder Decke, und in ihr selbst bildet sich eine fadenartige, schleimige Materie, die sich nach und nach theils an den Seitenwänden des Gefässes absetzt, theils zu Boden sinkt. Dabei nimmt die Flüssigkeit einen sauren Geruch an, welcher immer stärker wird, bis die Temperatur dann allmählig wieder niedriger und die Flüssigkeit selbst klar und hell wird. Dieser Gährungsprozess ist in 2 bis höchstens 3 Wochen beendigt. Der fertige Essig wird nach dem Ablagern klar abgezogen, auf die zurückbleibende Essigmutter eine neue Quantität des Gemisches aus Branntwein und Wasser gegossen und auf jede 100 Quart Flüssigkeit 1 Pfd. Honig und $\frac{1}{2}$ Pfd. Weinstein zugesetzt. Bleibt der fertige Essig mit der Luft in Berührung, so erleidet er eine weitere Zersetzung, er wird unklar und es sammelt sich nach und nach eine gallertartige, aufgequollene, zusammenhängende Masse, wobei die Essigsäure verschwindet, zuweilen auch wohl ein eigenes Infusionsthierchen sich bildet, der sogenannte Essigaal, *Vibrio Aceti*, den man bisweilen schon mit blossen Augen wahrnehmen kann. In den Essigräumen sammelt sich eine eigene Art von Fliegen, *Musca cellaris*, oft in grosser Menge.

Dieses ältere Verfahren der Essigbereitung ist jetzt fast allgemein verdrängt worden durch die sogenannte Schnell-Essigfabrication, durch welche die Umbildung des Weingeistes in Essigsäure innerhalb weniger Tage bewirkt wird. Dieselbe ist gegründet auf einen von Döbereiner angestellten wissenschaftlichen Versuch. Wenn man 10 Gran Platinschwarz (reducirtes, höchst fein zertheiltes metallisches Platin) in einem Schälchen mit 10 Gran wasserfreien Alkohols befeuchtet und unter eine mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas gefüllte und mit Quecksilber gesperrte graduirte Glasglocke bringt, so erwärmt sich das Gemenge nach einigen Minuten, stösst Dämpfe aus, die sich an den Wänden der Glocke verdichten, wobei sich das Volum der eingeschlossenen Luft vermindert, und nach 24 Stunden ist der Alkohol unter Absorption von

Digitized by Google

16 Cubikzoll Sauerstoffgas gänzlich in Essigsäure und Wasser umgewandelt, deren Gewicht sich in dem des verschwundenen Alkohols und des absorbirten Sauerstoffes wiederfindet; aus $C^4H^6O^2$ und O^4 entstehen $_2HO$ und $HO + C^4H^3O^3$; d. h. aus 1 At. Alkohol und 4 At. Sauerstoff entstehen 2 At. Wasser und 1 At. Essigsäurehydrat. Das Platinpräparat bleibt hierbei unverändert, ganz ebenso, wie dies bei den Platinfeuerzeugen der Fall ist. Wenn wir bei dieser die Entzündung des Wasserstoffgases dadurch erfolgen sehen, dass das poröse schwammige Platin aus den Bestandtheilen der atmosphärischen Luft vorzugsweise den Sauerstoff aufnimmt und in sich verdichtet, eben dadurch aber, wie dieser selbst, negativ elektrisch wird, dass, wenn der Wasserstoff, gleichsam der Repräsentant der positiven Elektricität unter den gasförmigen Körpern, mit dem im Platinschwamm verdichteten elektro-negativen Sauerstoff in Berührung gebracht wird, die entgegengesetzten Elektricitäten der beiden gasförmigen Körper in dem Platin zur Ausgleichung gelangen, dieses aber von allen Metallen am leichtesten, ohne zu verbrennen, in den glühenden Zustand versetzt wird, in welchem es, wie jeder andere glühende Körper, das fortgesetzt damit in Berührung gebrachte Wasserstoffgas entzündet, so sehen wir hier, wo statt des Wasserstoffs der gleichfalls leicht oxydirbare Weingeist mit aufs Feinste zertheiltem metallischen Platin in Berührung gebracht wird, denselben Verbrennungsprozess, jedoch gewöhnlich erst in längerer Zeit eintreten, der aber auch plötzlich unter Entflammung des Weingeistes erfolgt, wobei jedoch nicht Essigsäure und Wasser, sondern neben dem letzteren meistens nur gasförmige Producte gebildet werden, wenn das Platinschwarz frisch bereitet und gut getrocknet worden ist, und der beinahe wasserfreie Weingeist bei nicht zu niedriger Temperatur darauf getröpfelt wird. Die Oxydationsproducte des Alkohols sind nämlich nicht stets dieselben, sondern fallen nach den verschiedenen Umständen verschieden aus. Wenn z. B. die Oxydation des Alkohols durch Mangansuperoxyd, Chromsäure, Salpetersäure und andere chemische Agentien bewirkt wird, so erhält man gewöhnlich Gemenge verschiedener Körper, nach Verschiedenheit der Temperatur, am Boden des Gefässes und höher hinauf, nach dem während des Prozesses sich ändernden Verhältniss zwischen dem Alkohol und der oxydirenden Substanz, so dass Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure u. s. w. entstehen.

Wenn Sauerstoffgas und Wasserstoffgas mit feuchter Dammerde, angefeuchteten Pflanzenstoffen und Samen bei einer gewissen Temperatur in Berührung gelassen werden, so erfolgt auch hier, wie Versuche von SAUSSURE gelehrt haben, das Zusammentreten der beiden gasförmigen Körper zu Wasser, jedoch allmählig. Organische Substanzen, also auch Hobelspäne oder Sägespäne von Holz, absorbiren im feuchten Zustande mit ausserordentlicher Schnelligkeit Sauerstoff aus der Luft, und verwesen, indem sich Kohlensäure und eine in Wasser lösliche Verbindung bilden; werden die Hobelspäne aber mit verdünntem Weingeist befeuchtet, so bleibt die Absorptionsfähigkeit der Hobelspäne zwar dieselbe, aber der absorbirte Sauerstoff tritt in diesem Falle nicht an die Hobelspäne, sondern an den Weingeist, wodurch neue Oxydationsproducte desselben entstehen. Ist die Menge des mit dem Weingeist in Berührung kommenden Sauerstoffes zur vollkommenen Oxydation desselben nicht hinreichend, so entsteht ein sehr flüchtiger Körper von einem eigenthümlichen, ätherartigen, erstickenden Geruch, von 0,79 spec. Gew., und bei +17,44° R. Siedepunkt, der in Berührung mit der Luft allmählig Sauerstoff aus derselben aufnimmt und in Essigsäure übergeht, von LIEBIG, dem Entdecker dieses Körpers, Aldehyd genannt (von *Al-cohol* und *dehyd-rogenatus*). Wenn aus den Elementen des Alkohols, $C^4H^6O^2$, nur 2 Aequivalente Wasserstoff, $_2H$, durch 2 Aequiv. Sauer-

Digitized by Google

stoff aus der Luft zu 2 Aequiv. Wasser, $_2HO$, oxydirt werden, so bleibt 1 Aequiv. Aldehyd, $C^4H^3O^2$, zurück; wenn aber Sauerstoff in reichlicher Menge zu den Elementen des Alkohols hinzutreten kann, so gehen noch 2 Aequiv. desselben, $_2O$, in die Constitution des neuen Gebildes über und es entsteht $C^4H^4O^4 = HO + C^4H^3O^3$, d. h. 1 Aequiv. Essigsäurehydrat. Der Alkohol, $C^4H^6O^2$, zerfällt also bei gehöriger Oxydation durch Aufnahme von O^4 in $C^4H^3O^3$ und $_3HO$, d. h. in 1 Aequiv. wasserfreie Essigsäure und 1 Aequiv. Wasser. Wenn also bei der Essigbereitung nach der älteren Verfahrungsweise durch die Gährung Entwickelung von Kohlensäuregas, auch wohl von andern Gasarten, eintritt, so steht diese mit der Umbildung des Weingeistes in Essigsäure in keinem Zusammenhange, sondern hängt von andern Zersetzungsprozessen ab, vorzüglich von der Zersetzung des in der gährenden Flüssigkeit vorhandenen Zuckers vermittelst des Ferments in Weingeist und Kohlensäure (vergl. *Vinum*).

Diese in der gährenden Flüssigkeit vor sich gehenden chemischen Prozesse, in deren Folge sich die Flüssigkeit auch über die Temperatur der umgebenden Luft erwärmt, bedingen und befördern die Oxydation des in der zusammenhängenden Flüssigkeit vorhandenen oder auch gleichzeitig sich bildenden Weingeistes zu Essigsäure, welche jedoch bei der nur unvollkommnen Berührung mit der äussern Luft mehrere Wochen Zeit erfordert.

Bei der Schnellessigfabrication träufelt das Essiggut, d. h. die Flüssigkeit, welche in Essig umgewandelt werden soll und die aus 1 Th. Branntwein von 50 Proc. mit 3½ bis 4 Th. Wasser gemischt wird, aus der mit vielen kleinen Löchern versehenen Siebbütte an den in dieser befindlichen Stiftchen von Holz oder auch von Bindfaden auf die Hobelspäne, gewöhnlich von Weissbuchenholz, welche vorher mit Wasser gut ausgelaugt und dann mit starkem Essig befeuchtet worden sind. Diese Hobelspäne sind in einem Fasse von Eichenholz, dem Gradirfasse, befindlich, welches nach unten etwas konisch zugeht. Oberhalb des Bodens sind Löcher von ½ bis ⅔ Zoll Durchmesser, schräg von oben nach unten, eingebohrt, so dass sie zwar, was ihre Bestimmung ist, atmosphärische Luft von aussen in das Fass, aber nicht die an den Wänden des Fasses herabrinnende Flüssigkeit herauslaufen lassen. Auch hier steigt die Temperatur im Innern des Fasses über die der äusseren Luft, in Folge des Oxydationsprozesses, bei welchem überdem der Sauerstoff der Luft seine Gasform verliert, dessen gebundener Wärmestoff also frei wird. Diese höhere Temperatur im Innern des Gradirfasses bewirkt das Emporsteigen und Entweichen der wärmeren, also specifisch leichteren, ihres Sauerstoffgehaltes beraubten, und das Eindringen der kälteren, also specifisch schwereren, sauerstoffreichen atmosphärischen Luft durch die am Boden des Fasses angebrachten Löcher. Indem also die aus der Siebbütte abträufelnde Flüssigkeit sich über die weite Oberfläche der Hobelspäne ausbreitet, kommt der in ihr enthaltene Weingeist in seinen kleinsten Theilchen mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung, wird zu Essigsäure und Wasser oxydirt und die in dem untersten Theile des Fasses, in dem durch einen doppelten Boden abgeschlossenen Raume, sich ansammelnde Flüssigkeit müsste, wenn die Oxydation vollständig bewirkt ist, keinen Weingeist mehr, sondern nur Essigsäure und Wasser enthalten. Dies lässt sich jedoch niemals vollständig erreichen und man kann sich der Erreichung des Zweckes nur mehr oder weniger nähern. Hierzu ist eine Temperatur von 16 bis 20 ° R. in dem Raume, in welchem die Gradirfässer aufgestellt sind, erforderlich; ferner eine nicht zu sehr erschwerte Communication mit der atmosphärischen Luft ausserhalb des Raumes, damit es in diesem nicht an frischer sauerstoffreicher Luft fehle, um die Bildung des Aldehyds zu verhüten, dessen grosse Flüchtigkeit einen Verlust an Essigsäure herbeiführen müsste, abgesehen von dem belästigenden,

Digitized by Google

erstickenden Geruche desselben. Aus diesem Grunde dürfen auch nicht zu viele Gradirfässer in einem zu kleinen Raume aufgestellt werden. Um die Oxydation des Weingeistes in dem Essiggute zu befördern, setzt man demselben gewöhnlich noch eine Flüssigkeit hinzu, die ein Gährungsmittel enthält, wie gährendes Bier, Runkelrübensaft u. s. w. Die eintretende Essiggährung befördert sehr die Säuerung des übrigen Weingeistes. Doch darf hiervon nicht zu viel zugesetzt werden, weil das auf den Hobelspänen sich absetzende, unauflöslich gewordene Ferment, welches nach einiger Zeit in Fäulniss übergeht, dieselben unbrauchbar und das Abwaschen mit Wasser nöthig macht, wodurch Essigsäure verloren geht, indem dieselben vor dem erneuerten Gebrauche wieder mit Essig getränkt werden müssen, da dieser ein kräftiges Säuerungsmittel für den Weingeist ist. Das durch das erste Gradirfass durchgegangene Essiggut lässt man häufig, gewöhnlich mit einem kleinen Zusatze von Branntwein, durch ein zweites, auch wohl durch ein drittes Fass hindurchgehen, um eine möglichst vollständige Umbildung des Weingeistes in Essigsäure zu bewirken. Es ist ersichtlich, dass der auf diese Weise aus einem mehr oder weniger reinen Essiggute gewonnene Essig weniger fremdartige Substanzen enthalten, also reiner sein wird, als der durch die saure Gährung aus einem Essiggute bereitete, welchem die Gährung bedingende und befördernde Substanzen beigemischt werden müssen. Der erstere ist daher zum pharmaceutischen Gebrauche vorzuziehen.

Guter Essig muss völlig klar und durchsichtig und kaum gelblich gefärbt sein, einen reinen sauern Geschmack besitzen und zwischen den Händen gerieben einen angenehm geistig sauern Geruch entwickeln. Ist der Essig klar und reich an Säure, so erhält er sich an einem kühlen Orte lange, ohne zu verderben; ist er dies aber nicht, so wird er kahmig und verdirbt, so dass er nach und nach alle Säure verliert und endlich in Fäulniss übergeht. Der trübe Essig muss daher durch Ablagern geklärt und auf andere Gefässe abgezogen werden.

Die Stärke des Essigs wird dadurch bestimmt, dass 2 Unzen desselben eine Drachme kohlensaures Kali neutralisiren. Diese erforderliche Stärke kann ihm aber durch Zusatz einer andern Säure ertheilt worden sein. Schwefelsäuregehalt wird an dem in allen Säuren unauflöslichen Niederschlage erkannt, welchen Barytsalze in dem Essig hervorbringen. Essigsaures Bleioxyd darf nur eine nicht bedeutende Trübung erzeugen, von der im Essig enthaltenen Weinsäure und Aepfelsäure, und diese Trübung muss auf Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure verschwinden; geschieht dies nur zum Theil, so ist neben den genannten organischen Säuren auch Schwefelsäure vorhanden, indem das schwefelsaure Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure unauflöslich ist. Die hierdurch angezeigte Schwefelsäure kann im freien Zustande dem Essig zugesetzt worden sein, sie kann aber auch bei den aus Wein bereiteten Essigen davon herrühren, dass den schlechteren Weinen, die doch nur zur Essigbereitung verwendet werden, Alaun oder Gips zugesetzt worden war, was namentlich in Frankreich nicht selten geschehen soll, um dem Umschlagen der Weine vorzubeugen; endlich wird jeder Essig mehr oder weniger geringe Mengen von schwefelsauren Salzen aus dem dazu benutzten weichen oder harten Wasser enthalten. Um nun die im Essig im freien Zustande befindliche Schwefelsäure als solche zu erkennen, versetzt man, nach R. Böttger, etwa zwei Drachmen desselben mit einem haselnussgrossen Stück krystallisirten Chlorcalciums und erhitzt bis zum Sieden, worauf, wenn freie Schwefelsäure vorhanden war, beim völligen Erkalten eine auffallende Trübung und kurze Zeit nachher ein bedeutender Niederschlag von Gips entsteht, wogegen ein Essig, der nur die gewöhnlichen schwefelsauren Salze enthält, nicht verändert wird. Die Probe ist richtig bis auf einen selbst kleinen Gehalt an Alaun in dem Essig, wenn dieser etwa aus alaunhaltigem

Digitized by Google

Wein bereitet sein sollte, denn in diesem Falle erfolgt gleichfalls Trübung und Niederschlag.

Wenn durch essigsaures Bleioxyd ein bedeutender Niederschlag in dem Essig hervorgebracht wird, so kann dieser auch zum Theil von Salzsäure herrühren, indem das dann entstehende Chlorblei ein in kaltem Wasser schwerlösliches Salz ist. Diese Säure wird noch besonders nachgewiesen durch salpetersaures Silberoxyd, wodurch in Salpetersäure unlösliches Chlorsilber gebildet wird, welches aber in Aetzammoniak leicht löslich ist. Wenn der Essig Schwefelsäure enthält, so kann der durch salpetersaures Silberoxyd erzeugte Niederschlag von dem schwerlöslichen schwefelsauren Silberoxyd herrühren, welches von Aetzammoniak eben so leicht wie das Chlorsilber aufgelöst wird; es wird daher in diesem Falle eine Auflösung des schwefelsauren Silberoxyds als Reagens auf Chlor angewandt, oder wenn dieses nicht zu Gebote stehen sollte, die Auflöslichkeit des durch das salpetersaure Silbersalz erzeugten Niederschlages in heissem zugesetztem Wasser geprüft werden.

Eine etwaige, jedoch gewiss nicht leicht vorkommende Verfälschung mit Salpetersäure würde dadurch erkannt werden können, dass aus dem mit Kali neutralisirten Essig nach vorsichtigem Abdampfen ein Salz herauskrystallisirt, welches auf Kohlen verpufft.

Eine trügerische Schärfe kann dem Essig durch weissen, langen oder spanischen Pfeffer, durch Bertramwurzel, Seidelbastrinde, Senf, Paradieskörner oder andere scharfe Pflanzenstoffe ertheilt worden sein. Ein solcher Essig wird nach Verhältniss seiner Schärfe wenig Kali neutralisiren und die neutrale Flüssigkeit wird noch auf Zunge und Lippe Schärfe erkennen lassen. Sicherer aber ist das von Pettenkofer (Buchn. Repert. 1843. XXXIII, 87) angegebene Verfahren. Es werden 2 bis 3 Unzen des zu prüfenden Essigs fast bis zur Trockne abgedampft und der noch warme syrupartige Rückstand mit wasserfreiem Weingeist vermischt, welcher augenblicklich ein flockiges oder käsiges Coagulum erzeugt. Man neutralisirt hierauf die Säure mit trocknem kohlensaurem Kali und scheidet die geistige Flüssigkeit durch ein Filtrum. Die scharfen Pflanzenstoffe sind in dieselbe übergegangen und man erhält durch Abdampfen einen in der Wärme zähen Rückstand, der durch den Geschmack die Gegenwart scharfer Pflanzenstoffe erkennen lässt. Spanischer Pfeffer, Seidelbast und Bertramwurzel sollen sich dann noch durch Reagentien unterscheiden lassen. Das Extract von unverfälschtem Essig schmeckt blos salzig und bitter, aber nicht scharf. Es kann aber auch einen süsslichen Geschmack erkennen lassen von Zucker, auf dessen Vorkommen Wittstein aufmerksam gemacht hat. Dieser Zuckergehalt rührt wahrscheinlich davon her, dass, wie namentlich in Frankreich, viel Branntwein aus Stärkezucker bereitet wird und dass daher, wenn dieser durch die Gährung nicht völlig zerstört worden ist, der unzerstörte Zucker in den Branntwein und aus diesem in den Essig übergeht.

Schädliche metallische Verunreinigungen des Essigs werden durch Schwefelwasserstoff angezeigt, welches bräunliche Färbung oder bei grösserem Gehalt schwärzlichen Niederschlag hervorbringt. Am ersten zu besorgen ist eine Verunreinigung durch Kupfer, welche ihren Grund haben kann in dem Gebrauche messingener Krähne oder kupferner Heber, oder auch darin, dass man den sauren Nachlauf aus den Branntweinbrennereien mit kupfernen Kühlgeräthschaften, oder sogenanntes Badwasser aus den Zuckersiedereien, in welchem kupferne Geräthe gereinigt worden, zur Essigbereitung verwendete, oder auch in der Auskochung der Holzspäne bei der Schnellessigfabrication in kupfernen Kesseln, u. s. w. Dass das durch Schwefelwasserstoff etwa in dem Essig angezeigte schädliche Metall Kupfer sei, zeigt der rothe Ueberzug von metallischem Kupfer

Digitized by Google

auf eine blanke Messerklinge an, welche man mit dem durch Kali fast neutralisirten Essig einige Zeit lang in Berührung gelassen hat, ferner die rothe Färbung auch wohl Niederschlag, welche Kaliumeisencyanür in einem solchen kupferhaltigen Essig hervorbringt. Eine wahrnehmbare bläuliche Färbung des Essigs durch Uebersättigen mit Aetzammoniak würde schon einen bedeutenden Kupfergehalt verrathen. Ein bleihaltiger Essig würde durch Schwefelsäure getrübt werden. Durch Kaliumeisencyanür wird Eisen durch eine blaue, Zinn durch eine weisse Fällung angezeigt. Die aus Wein gewonnenen Essige können bisweilen neben Eisenoxyd auch Thonerde enthalten, welche letztere mit dem Farbstoff verbunden und zugleich mit dem Eisenoxyd durch Aetzammoniak gefällt wird; Aetzkali löst dann die Thonerde, aber nicht das Eisenoxyd auf, und aus dieser alkalischen Auflösung schlägt Salmiak wieder die Thonerde nieder.

Im Allgemeinen muss ein guter Essig nach dem Abdunsten nur einen geringen Rückstand hinterlassen, welcher eingeäschert nur eine Spur Asche giebt; hinterlässt er mehr, so enthielt er viel Weinstein oder andere Salze.

Der Essig ist mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen mischbar; er nimmt die Gummiharze auf, ohne sie jedoch wirklich aufzulösen; von dem Kampher aber löst er eine geringe Menge auf. Er wird innerlich und äusserlich angewendet.

Acetum Digitalis. *Purpurfingerhutessig.*

Nimm: Zerschnittene *Purpurfingerhutblätter eine Unze.*
Giesse auf
Rohen Essig acht Unzen.
Macerire sechs Tage hindurch, presse aus, filtrire und bewahre ihn vorsichtig in einem wohl verstopften gläsernen Gefässe auf.

Er sei klar, von röthlicher Farbe.

Der Purpurfingerhutessig enthält die narkotischen Bestandtheile des Purpurfingerhuts, von denen dort die Rede sein wird, aufgelöst, die sich auch durch den bittern und scharfen Geschmack zu erkennen geben; er erfordert daher eine vorsichtige Aufbewahrung.

Acetum purum. *Reiner Essig.*

Statt des destillirten Essigs.
Nimm: *Concentrirten Essig ein Pfund,*
Destillirtes Wasser fünf Pfund.
Mische.

Er sei klar, und zwei Unzen müssen hinreichen, um eine Drachme trocknen reinen kohlensauren Kali's zu neutralisiren.

Die Darstellung eines reinen Essigs aus dem rohen Essig vermittelst der Destillation scheint der Araber Albukasis, der im 11. oder 12. Jahrhundert lebte, zuerst beschrieben zu haben, und zwar in der Weise, wie auch bisher verfahren worden ist. Im Jahre 1786 theilte Lowitz die von ihm gemachte Erfahrung mit, dass man durch einen Zusatz von $^1/_{15}$ gepulverter frisch geglühter Holzkohle das frühe Brenzlichwerden des Destillats verhüten, die Destilla

Digitized by Google

tion länger fortsetzen und daher auch einen weit stärkeren destillirten Essig darstellen kann.

Die bisher gebräuchlich gewesene Destillation des Essigs erforderte eine gut verzinnte kupferne Blase, und Helm und Kühlapparat von dem reinsten, bleifreien Zinn. Der Zusatz von ausgeglühter Kohle gewährte allerdings den Vortheil, dass die Destillation bei vorsichtiger Leitung des Feuers länger fortgesetzt, und, da der stärkere Essig weniger flüchtig ist, also erst zuletzt überdestillirt, ein stärkeres Destillat erhalten werden konnte; indessen blieb dennoch stets in der rückständigen schwarzen dicklichen Flüssigkeit, die man *Sapa Aceti* nannte, viel Essigsäure zurück, die verloren ging, da, um das Destillat nicht mit brenzlichen Producten zu verunreinigen, die Destillation nicht zu weit fortgesetzt werden durfte. Jetzt ist der destillirte Essig durch in dem Verhältniss von 1 zu 5 mit destillirtem Wasser verdünnten concentrirten Essig ersetzt worden, so dass jetzt auch dieses Präparat stets eine gleiche Stärke haben muss.

Die Verunreinigungen des reinen Essigs können nur die des *Acetum concentratum* sein. Bei einem durch Destillation gewonnenen Essig nach der ältern Bereitungsweise können aber noch die mit Zinn und Kupfer hinzukommen. Frisch destillirter Essig enthält etwas Zinnoxydul aufgelöst, so dass er dadurch ein etwas opalisirendes Aussehen erhält, welches beim Versetzen mit Ammoniak bis beinahe zur Neutralisation noch deutlicher hervortritt, so dass allmählig ein weisser Niederschlag sich bildet, der in einem Ueberschuss von Ammoniak zum Theil wieder auflöslich ist. Goldauflösung bringt im zinnhaltigen Essig eine purpurartige Farbe hervor (Cassius's Goldpurpur). Beim Aufbewahren des Essigs an der Luft nimmt aber das Zinnoxydul allmählig Sauerstoff auf, geht in Zinnoxyd über und wird dadurch unauflöslich, scheidet demnach als Bodensatz aus. Kupferhaltig kann der destillirte Essig durch Uebersteigen der Flüssigkeit geworden sein; Kaliumeisencyanür bringt dann eine rothe Färbung hervor und in dem mit Ammoniak nahe neutralisirten Essig überzieht sich eine blanke Messerklinge mit metallischem Kupfer.

Acetum Rubi Idaei. *Himbeeressig.*

Nimm: *Frische Himbeeren ein Pfund,*
Aufgekochten Essig zwei Pfund.

Macerire in einem gut verstopften gläsernen Gefässe, bis die Flüssigkeit eine hellrothe Farbe angenommen haben wird, dann seihe durch, ohne zu drücken, und bewahre die filtrirte Flüssigkeit in angefüllten, gut verschlossenen Flaschen von nicht grossem Umfange auf.

Er sei klar.

Der Himbeeressig hat eine angenehm rothe Farbe und den erquickenden Himbeergeruch und Geschmack. Um das Verderben desselben zu verhüten, muss der Zutritt der atmosphärischen Luft sorgfältig abgehalten werden, daher die Flaschen völlig angefüllt sein müssen, welche verpicht und umgelegt werden.

Acetum Scilliticum. *Meerzwiebelessig.*

Nimm: *Meerzwiebelwurzel zwei Unzen.*

Kleingeschnitten werden sie drei Tage hindurch in

Zwanzig Unzen rohem Essig

macerirt.

Digitized by Google

Nach gelindem Auspressen filtrire und bewahre ihn in einem wohl verschlossenen Gefässe auf.

Er sei klar und von gelber Farbe.

Der Meerzwiebelessig bildet eine klare gelbe Flüssigkeit von bitterm und saurem Geschmacke. Er ist dem Schimmeln unterworfen, darf daher nicht auf lange Zeit vorräthig gehalten und muss an einem kühlen Orte aufbewahrt werden.

Acidum aceticum. *Essigsäure.*

(Alkohol aceti. *Essigalkohol.* Acetum glaciale. *Eisessig.*)

Nimm: Gepulvertes *rohes schwefelsaures Kali dreizehn Unzen,*
Rohe Schwefelsäure sieben und eine halbe Unze.

Gemischt werden sie bis zur Trockne abgedampft und dann bei stärkerem Feuer geschmolzen.

Dieser erkalteten und gepulverten Masse mische hinzu

Vollkommen ausgetrocknetes *essigs. Natron zwölf Unzen,* die aus ungefähr *zwanzig Unzen essigsauren Natrons* durch mässige Wärme gewonnen werden.

Die Destillation geschehe aus dem Sandbade bei gelinder Wärme, unter guter Abkühlung der Vorlage, bis ungefähr *sieben Unzen* übergegangen sind, welche in einem mit gläsernem Stöpsel verschlossenen gläsernen Gefässe aufbewahrt werden.

Sie sei klar, farblos, bei Einwirkung der Kälte in Krystallen anschiessend, von Brenzlichem und schwefliger Säure frei. Specifisches Gewicht = 1,058 bis 1,060.

Sie enthält in 100 Theilen 84 bis 85 Theile wasserleerer Essigsäure,

---

Die Essigsäure kann, als eine organische Säure, nur aus organischen Stoffen entstehen und kann aus denselben auf mehrfache Weise bei ihrer Zerstörung hervorgebracht werden, am gewöhnlichsten durch die saure Gährung, und dann durch trockne Destillation nichtstickstoffhaltiger Pflanzenkörper, vorzüglich des Holzes. In allen diesen Fällen wird sie aber nur mit vielem Wasser verdünnt und mit verschiedenen Substanzen verunreinigt erhalten, und schon bei *Acetum concentratum* ist der verschiedenen Vorschriften Erwähnung geschehen, die gegeben und befolgt worden sind, um eine reine und starke Essigsäure zu gewinnen, die indessen noch immer mehr Wasser enthielt, als zu ihrem Bestehen nothwendig ist. Lowitz gab 1789 an, dass er eine reine Essigsäure in so sehr concentrirtem Zustande, dass sie in der Kälte krystallisire, dadurch erhalten habe, dass er durch Frost concentrirten Essig über Kohlen zuerst im Wasserbade destillirte, und dann, als bei diesem Temperaturgrade nichts mehr überging, stärkere Hitze einwirken liess und das jetzt übergehende Destillat besonders auffing. Im Jahre 1793 theilte er dann die Vorschrift mit, 3 Th. getrocknetes essigsaures Natron mit 8 Th. saurem schwefelsaurem Kali gemengt der Destillation zu unterwerfen, und im Jahre 1800, 3 Th. trocknes essigsaures Kali mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure zu destilliren. Die gewonnene krystallisirende Essigsäure nannte er Eisessig, *Acetum glaciale.* Die vorige Pharmakopöe liess die

Digitized by Google

Essigsäure aus Bleizucker bereiten. Jetzt ist wieder das 1793 von Lowitz angegebene Verfahren aufgenommen worden.

Hiernach werden 13 Unzen schwefelsaures Kali mit 7½ Unzen concentrirter Schwefelsäure gemischt, zur Trockne abgedampft und dann bei etwas verstärktem Feuer geschmolzen. Es soll nämlich das neutrale schwefelsaure Kali in das saure Salz, in zweifach schwefelsaures Kali, $\dot{K}\ddot{\ddot{S}}$ soll in $\dot{K}\ddot{\ddot{S}} + \dot{H}\ddot{\ddot{S}}$ verwandelt werden, wozu hiernach 1 At. schwefelsaures Kali, = 1091, 1 At. Schwefelsäurehydrat, = 613,6, aufnehmen muss. Hieraus finden wir durch Rechnung, dass die 13 Unzen schwefelsaures Kali 7,3 Unzen Schwefelsäurehydrat erfordern, nämlich; 1091 : 613,6 = 13 : 7,3, was mit der von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Menge übereinstimmt. Die zum Schmelzen des sauren Salzes anzuwendende Hitze darf nicht zu weit, nicht bis zum Glühen, gesteigert werden, weil sonst das schwach gebundene Schwefelsäurehydrat in weissen stechenden Dämpfen sich verflüchtigt und das Salz wenigstens theilweise als neutrales zurückbleibt. Die Salzmasse, die gehörig bereitet $\dot{K}\ddot{\ddot{S}} + \dot{H}\ddot{\ddot{S}}$ ist, wird nun mit 12 Unzen ausgetrocknetem essigsaurem Natron gemischt. Das krystallisirte essigsaure Natron enthält 6 At. oder 39,5 Procent Wasser, so dass 60,5 trocknes Salz in 100 Th. des krystallisirten enthalten sind. Hiernach sind die verlangten 12 Unzen des trocknen Salzes in 19,8 Unzen des krystallisirten enthalten. Die Pharmakopöe giebt an, dass sie aus ungefähr 20 Unzen gewonnen würden. Auch hier darf beim Austrocknen des krystallisirten essigsauren Natrons nicht zu starke Hitze angewandt werden, weil sonst mit dem Krystallwasser auch zugleich etwas Essigsäure verflüchtigt wird.

1 Atom wasserleeres essigsaures, = 1034, erfordert 1 At. zweifach schwefelsaures Kali, = 1704,7, um dadurch in überdestillirendes Essigsäurehydrat, neutrales schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron zersetzt zu werden, so dass dieser Erfolg bei 12 Unzen wasserleerem essigsaurem Natron durch 19,8 Unzen zweifach schwefelsaurem Kali herbeigeführt werden, denn: 1034 : 1704,7 = 12 : 19,8. Die Pharmakopöe lässt die erforderliche Menge des letztern Salzes aus 13 Unzen neutralem schwefelsaurem Kali und 7½ Unze Schwefelsäure bereiten und durch Schmelzen von der adhärirenden Feuchtigkeit befreien, wodurch gewiss nicht über 20 Unzen trocknes Salz erhalten werden können.

Wird nun das Gemenge der angegebenen Salze, $\dot{N}a\bar{A} + (\dot{K}\ddot{\ddot{S}} + \dot{H}\ddot{\ddot{S}})$ in trocknem Glasapparat der Destillation bei nicht zu starkem Feuer und guter Abkühlung der Vorlage (wie bei *Acetum concentratum*) der Destillation unterworfen, so treibt die mächtige Schwefelsäure aus dem Schwefelsäurehydrat die minder mächtige und in der Wärme flüchtige Essigsäure von dem Natron aus, um sich mit demselben zu Glaubersalz zu verbinden, und das bis dahin mit der Schwefelsäure verbunden gewesene Wasser vereinigt sich mit der Essigsäure zu Essighydrat, welches als Destillat erhalten wird. Aus $\dot{N}a\bar{A} + (\dot{K}\ddot{\ddot{S}} + \dot{H}\ddot{\ddot{S}})$ entstehen $\dot{N}a\ddot{\ddot{S}} + \dot{K}\ddot{\ddot{S}} + \dot{H}\bar{A}$.

Die Essigsäure kann auch aus dem essigsauren Bleioxyd, dem Bleizucker, bereitet werden. Dieses Salz muss aber gleichfalls von seinem Krystallwasser befreit werden, was dadurch geschieht, dass man es in einer flachen Schale bis zum Schmelzen erhitzt und dann in dieser Temperatur unter fortgesetztem Umrühren erhält, bis es anfängt zu erstarren und das Umrühren nicht mehr fortgesetzt werden kann. Darauf wird die Temperatur noch etwas erhöht und das Salz darin erhalten, bis es staubig trocken geworden ist. Das Salz verträgt eine bis 160° R. gesteigerte Hitze, ohne dadurch zersetzt zu werden. Da der krystallisirte Bleizucker 3 At. oder 14,2 Procent Wasser enthält, so müssen

Digitized by Google

aus 100 Th. des ersteren 85,8 Proc. trocknes Salz erhalten werden. 1 At. wasserleeres essigsaures Bleioxyd, = 2037,7, erfordert 1 At. zweifach schwefelsaures Kali, = 1704,7, um durch dasselbe zersetzt zu werden, also 10 Th. des ersteren 8,4 des letzteren.

Werden also 10 Th. getrocknetes essigsaures Bleioxyd mit 8 Th. zweifach schwefelsaurem Kali, unter den bei *Acetum concentratum* angegebenen Vorsichtsmassregeln in eine trockne Retorte gebracht, so dass nichts in dem Retortenhalse haften geblieben ist, so erhält man durch Destillation dieses Gemenges eine ganz reine Essigsäure. Der Vorgang ist derselbe wie oben, nur mit dem Unterschiede, dass hier in der Retorte schwefelsaures Kali und schwefelsaures Bleioxyd zurückbleiben.

Man kann das essigsaure Bleioxyd auch durch concentrirte Schwefelsäure, auf 10 Th. des wasserfreien Salzes 3 Th. Säure, zersetzen, aber es entsteht dabei, noch ehe das Bleisalz völlig zersetzt worden ist und ehe es sich mit der Säure genau gemengt hat, eine so hohe Temperatur, dass die Säure anfängt, ohne äussere Wärme abzudestilliren und auf die Zusammensetzung der Schwefelsäure einzuwirken, so dass Kohlensäure, Wasser und schweflige Säure gebildet werden, und sowohl dieses neugebildete Wasser, als auch das Wasser, welches die zerstörten Antheile der Säure verlieren, vereinigt sich mit der Essigsäure, wodurch dieselbe wasserhaltiger wird, als sie sein soll.

Um diesem Nachtheile zu begegnen, empfiehlt Wittstein, den getrockneten Bleizucker in eine tubulirte Retorte zu schütten, durch die feuchte Blase, mit welcher die Vorlage an den Hals der Retorte anlutirt ist, einen Nadelstich zu machen, damit die sich etwa bildende gasförmige Kohlensäure entweichen könne, und dann den Tubulus der Retorte mit einem Korkstöpsel luftdicht zu verschliessen, durch welchen der untere Schenkel einer zweimal ins Knie gebogenen Trichterröhre geht. Man erwärmt jetzt die Retorte im Sandbade ganz gelinde und giesst nun durch den Trichter die Säure in kleinen Portionen hinzu, wobei sogleich sich dicke weisse Dämpfe entwickeln, die sich in der abgekühlten Vorlage verdichten. Ein Theil der in dem gebogenen Theile der Trichterröhre bleibenden Säure schliesst die Communication mit der äussern Luft ab und verhindert das Entweichen der Essigsäuredämpfe. Zuletzt wird zum Uebertreiben der Essigsäure noch gelinde Wärme angewandt. Die gewonnene Säure soll dann noch über scharf getrockneten Braunstein rectificirt werden. Auf dieselbe Weise kann auch 1 Th. wasserfreies essigsaures Natron in einer tubulirten Retorte mit 1,18 conc. Schwefelsäure nach und nach übergossen werden, wobei das Verhältniss der Säure hinreicht, um zweifach schwefelsaures Natron zu bilden. Sicherer indessen ist, das zweifach schwefelsaure Kali anzuwenden.

Die Essigsäure ist ein farbloses Liquidum von stark und durchdringend, aber angenehm saurem Geruch und ätzendem Geschmack; sie zieht auf der Haut Blasen und veranlasst Geschwüre, die leicht brandig werden. Bis zu + 3 oder 4° R. abgekühlt, erstarrt sie allmählig zu einer Masse von blättrigen Krystallen, die dann nicht eher wieder schmelzen, als bei + 13° R. Wenn sie ein wenig mehr Wasser als 1 At. enthält, so erstarrt sie erst bei 0° und schmilzt schon einige Grade darüber. Ihr Siedepunkt ist + 96° R., daher sie schon bei geringer Wärme überdestillirt. Angezündet brennt die Säure, wie Alkohol, mit blauer Flamme. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol, Aether und mit vielen ätherischen Oelen nach allen Verhältnissen. Mit vielem Wasser verdünnt schmeckt sie angenehm sauer und besitzt den bekannten Essiggeruch. Sie kann nicht für sich, nicht ohne Wasser bestehen, und sie verbindet sich mit Wasser

Digitized by Google

wenigstens in drei Verhältnissen. Das erste ist die krystallisirende Säure, was 1 At. oder 14,99 Procent beträgt. Dieses Wasseratom kann aus ihr nicht weggenommen werden, ohne durch einen andern oxydirten Körper, durch eine Base, ersetzt zu werden. Diese stärkste Säure ist $\dot{H}\bar{A}$ und hat ein spec. Gew. von 1,063. Wenn sie noch 1 At. Wasser aufnimmt, $\dot{H}\bar{A} + \dot{H}$, so krystallisirt sie nicht mehr und hat jetzt durch Verdichtung ein grösseres spec. Gew., nämlich 1,075. Dasselbe steigt noch bis 1,079, wenn die Säure noch 1 Atom Wasser aufgenommen hat, $\dot{H}\bar{A} + {}_2\dot{H}$. Kommt noch mehr Wasser hinzu, so verdünnt dies wieder die Säure und vermindert ihr spec. Gew., so dass, wenn das Essigsäurehydrat noch 7 At. Wasser aufgenommen hat, $\dot{H}\bar{A} + 7\dot{H}$, das Gemenge dasselbe spec. Gew. besitzt, wie das reine Hydrat, nämlich 1,063. Dieses Verhalten findet nicht bei andern Säuren statt. GEHLER bemerkte zuerst, dass eine Essigsäure, welche ein grösseres spec. Gew. als 1,063 hat, eine geringere Quantität wasserfreier Säure enthält, als die höchst concentrirte. MOLLERAT wies nachher durch Wägungsversuche nach, dass das spec. Gewicht der concentrirten Säure mit dem Zusatze von Wasser bis zu einem gewissen Maximum steigt und dann in dem Masse, wie mehr Wasser hinzukommt, wieder abnimmt. Bei der Verdichtung, wo das Wasser gleichsam als Krystallwasser aufgenommen zu werden scheint, muss Wärme frei werden, die Temperatur des Gemisches also steigen, wogegen, wenn das verdichtete Fluidum durch mehr zugesetztes Wasser wieder aufgelöst wird, Wärme gebunden also Kälte erzeugt werden muss. Es scheint jedoch nicht die Beobachtung hierauf gleichzeitig gerichtet gewesen zu sein. Folgende Tabelle giebt MOLLERAT's Bestimmungen:

Das erste Essigsäurehydrat								spec. Gew. =	1,0630
110	Th.	dieser	Säure	+	10	Th.	Wasser	–	1,0742
–	–	–	–		22,5	–	–	–	1,0770
–	–	–	–		32,5	–	–	–	1,0794
–	–	–	–		43,0	–	–	–	1,0763
–	–	–	–		55,0	–	–	–	1,0742
–	–	–	–		66,5	–	–	–	1,0728
–	–	–	–		97,5	–	–	–	1,0658
–	–	–	–		108,5	–	–	–	1,0637
–	–	–	–		118,2	–	–	–	1,0630

MOHR (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1839. XXXI, 284) hat gleichfalls durch Wägungen eine Tabelle für alle Grade der Concentration gegeben:

Procente an Essigsäurehydrat, $\dot{H}\bar{A}$	Spec. Gewicht	Procente an Essigsäurehydrat, $\dot{H}\bar{A}$	Spec. Gewicht	Procente an Essigsäurehydrat $\dot{H}\bar{A}$	Spec. Gewicht
100	1,0635	94	1,0721	82	1,0730
99	1,0655	90	1,0730	81	1,0732
98	1,0670	89	1,0730	80	1,0735
97	1,0680	88	1,0730	79	1,0735
96	1,0690	87	1,0730	78	1,0732
95	1,070	86	1,0730	77	1,0732
94	1,0706	85	1,0730	76	1,0730
93	1,0708	84	1,0730	75	1,072
92	1,0716	83	1,0730	74	1,072

Digitized by Google

Procente an Essigsäure-hydrat $\dot{H}\bar{A}$	Spec. Gewicht	Procente an Essigsäure-hydrat $\dot{H}\bar{A}$	Spec. Gewicht	Procente an Essigsäure-hydrat $\dot{H}\bar{A}$	Spec. Gewicht
73	1,072	48	1,058	23	1,032
72	1,071	47	1,056	22	1,031
71	1,071	46	1,055	21	1,029
70	1,070	45	1,055	20	1,027
69	1,070	44	1,054	19	1,026
68	1,070	43	1,053	18	1,025
67	1,069	42	1,052	17	1,024
66	1,069	41	1,0515	16	1,023
65	1,068	40	1,0513	15	1,022
64	1,068	39	1,050	14	1,020
63	1,068	38	1,049	13	1,018
62	1,067	37	1,048	12	1,017
61	1,067	36	1,047	11	1,016
60	1,067	35	1,046	10	1,015
59	1,066	34	1,045	9	1,013
58	1,066	33	1,044	8	1,012
57	1,065	32	1,0424	7	1,010
56	1,064	31	1,041	6	1,008
55	1,064	30	1,040	5	1,0067
54	1,063	29	1,039	4	1,0055
53	1,063	28	1,038	3	1,004
52	1,062	27	1,036	2	1,002
51	1,061	26	1,035	1	1,001
50	1,060	25	1,034	0	1,000
49	1,059	24	1,033		

Die nach Vorschrift der Pharmakopöe bereitete Essigsäure soll das erste Essigsäurehydrat sein, denn sie soll 84 bis 85 Proc. wasserleerer Säure enthalten; ihr geringster Wassergehalt aber, mit dem die Essigsäure bestehen kann, ist 14,99, also so gut als 15 Procent. Das spec. Gew. dieses Essigsäurehydrats ist aber 1,063, und durch geringe Antheile Wasser, welche die Säure mehr enthält, wird das spec. Gewicht vermehrt. Hiernach kann, MOHR's Tabelle zufolge, das spec. Gewicht des Präparats schwanken zwischen 1,0635 und 1,0655, nicht aber, wie die Pharmakopöe angiebt, zwischen 1,058 bis 1,060, denn ein solches Essigsäurehydrat würde noch 48 bis 50 Proc. Wasser mehr, und nur 35 bis 37 Proc. wasserleerer Säure enthalten.

Die concentrirteste Essigsäure, das reine Essigsäurehydrat, ist $\dot{H}\bar{A} = 750{,}42$ und besteht hiernach aus 85,01 wasserleerer Säure uud 14,99 Wasser.

Die wasserleere Essigsäure, an Basen gebunden, ist $C^4H^3O^3 = C^4H^3 + O^3 = \bar{\bar{A}} = 637{,}92$ und besteht aus 47,103 Kohlenstoff, 5,869 Wasserstoff und 47,028 Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{6}$ ihres Sauerstoffgehalts.

Die Bezeichnung der wasserleeren Essigsäure als $C^4H^3 + O^3 = \bar{\bar{A}}$ soll andeuten, dass die Essigsäure, ähnlich wie die Schwefelsäure $\bar{\bar{S}}$, als die Verbindung eines Radicals, C^4H^3, betrachtet werden kann, welches, wie der Schwefel, S, durch Aufnahme von 3 At. Sauerstoff zu einer starken Säure geworden ist. Solche zusammengesetzte Radicale, die sich durch ihr chemisches Verhalten an die einfachen elementaren Körper anschliessen, sind wir genöthigt sowohl in der unorganischen, noch mehr aber in der organischen Chemie anzu-

Digitized by Google

nehmen, wenn wir auch nicht im Stande sind, dieselben im isolirten Zustande darzustellen, sich aber Verbindungen derselben mit andern Elementen, wie mit Sauerstoff, oft in mehrern Verhältnissen, mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel u. s. w. auf eine bestimmte Weise nachweisen lassen, so dass ein solches Radical, ohne in seine Bestandtheile zu zerfallen, von einem Element auf ein anderes übertragen werden kann. Es wird von solchen zusammengesetzten Radicalen noch bei verschiedenen Gelegenheiten die Rede sein. Diese Radicale werden mit Namen bezeichnet, welche von den lateinischen Benennungen ihrer wichtigsten Verbindung, gewöhnlich mit Sauerstoff, abgeleitet sind. So wird das Radical der Essigsäure Acetyl (von *Acetum*), das der Weinsäure Tartryl (von *Tartarus*), das der Ameisensäure Formyl (von *Formica*) u. s. w. genannt. Hiernach ist der wissenschaftliche Name der Essigsäure: Acetylsäure. Dieses Radical, das Acetyl, hat aber noch zwei niedrigere Oxydationsstufen, die gleichfalls Säuren, jedoch schwächere als die Acetylsäure sind, und dem gewöhnlichen Sprachgebrauche entsprechende Namen erhalten haben, nämlich acetylige Säure und unteracetylige Säure.

Unteracetylige Säure. Liebig fand 1835, dass, wenn Alkohol mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt wird, ein sehr flüchtiger Körper von eigenthümlichem ätherartigem erstickendem Geruch, der schon bei + 17,5° R. siedet, gebildet wird und dessen schon als eines Products von der unvollständigen Oxydation des Alkohols bei *Acetum crudum* Erwähnung geschehen ist. Liebig nannte diesen Körper Aldehyd. Derselbe entsteht, wenn aus den Elementen des Alkohols, $C^4H^6O^2$, nur 2 Aeq. Wasserstoff oxydirt werden, so dass $C^4H^4O^2$ übrig bleiben, die man auch als $\dot{H}C^4H^3O$ bezeichnen kann. Bringt man Kalium in kleinen Portionen nach und nach zu Aldehyd, so entweicht Wasserstoff gasförmig, das Kalium oxydirt sich und verbindet sich als Kaliumoxyd mit den übrig gebliebenen Bestandtheilen des Aldehyds zu unteracetyligsaurem Kali, $\dot{K}C^4H^3O$, so dass sich Aldehyd auch als unteracetyligsaures Wasser betrachten lässt.

Acetylige Säure. Wird zu einer Lösung von Aldehyd in Wasser allmählig Silberoxyd in kleinen Portionen hinzugesetzt, so wird Silber reducirt, welches sich als eine spiegelglänzende Haut auf der Innenseite des Glases anlegt, und in der Flüssigkeit ist dann ein Silbersalz aufgelöst. Dabei wird nichts Gasförmiges entwickelt. Wenn 2 At. Silberoxyd, $_2AgO$, auf Aldehyd, $C^4H^4O^2$, einwirken, so wird 1 At. Silberoxyd zersetzt, indem der Sauerstoff desselben 1 Aeq. Wasserstoff aus dem Aldehyd wegnimmt, so dass $C^4H^3O^2$ bleiben, wobei das reducirte Silber metallisch ausscheidet, und das zweite Atom Silberoxyd verbindet sich mit der aus dem Aldehyd neu gebildeten Säure, der acetyligen Säure, zu acetyligsaurem Silberoxyd, $\dot{A}gC^4H^3O^2$.

Wir kennen also 3 Oxydationsstufen des Acetyls: C^4H^3+O, $C^4H^3O^2$, $C^4H^3O^3$, die wir auch mit $\dot{A}$, $\ddot{A}$ und $\dddot{A}$ bezeichnen können. Die höchste Oxydationsstufe des Acetyls, die Acetyl- oder Essigsäure, ist zugleich, wie gewöhnlich, die stärkste Säure.

Wird Essigsäuregas durch ein glühendes Rohr geleitet, so wird die Säure, nach Liebig, zersetzt in Kohlensäuregas und in einen alkoholartigen Körper, der Aceton genannt worden ist. Dasselbe ist auch als Heilmittel angewandt worden, scheint indessen schon beinahe wieder ausser Gebrauch gekommen zu sein.

Aceton. Es ist ein Zersetzungsproduct von der Zersetzung der Essigsäure durch Hitze, welches auch durch trockne Destillation der essigsauren Salze

Digitized by Google

erhalten wird, wozu man am besten das essigsaure Bleioxyd wählt. Eine beliebige Menge dieses Salzes wird in eine irdene (graphitene) Retorte geschüttet, welche so geräumig ist, dass sie nur zur Hälfte davon angefüllt wird; man legt dieselbe, von einem Ziegelsteine unterstützt, in einen Windofen, kittet an den Hals einen irdenen oder gläsernen Vorstoss luftdicht an, und an diesen mittelst Blase, in welche einige Nadelstiche gemacht sind, eine geräumige Vorlage. Man erwärmt hierauf die Retorte langsam durch untergelegte Kohlen und verstärkt das Feuer erst dann allmählig bis zum Glühen derselben, wenn bereits ein Theil Flüssigkeit übergegangen ist. Während der Destillation muss die Vorlage gut abgekühlt werden. Sobald sich im Halse der Vorlage keine wässrigen Streifen mehr zeigen, lässt man den Apparat erkalten. Der Inhalt der Vorlage, welcher von 20 Th. Bleizucker ungefähr 4 bis 4½ Th. beträgt, wird zur Abstumpfung der freien Säure mit Kalkhydrat geschüttelt, in eine Glasretorte gebracht und ⅔ der Flüssigkeit abgezogen. Dies Destillat ist der *Liquor pyro-aceticus*. Dem Bleizucker vor der Destillation Aetzkalk zuzusetzen, wie von ZEISE vorgeschlagen worden, hat WITTSTEIN nicht vortheilhaft gefunden, indem er dadurch keine grössere Ausbeute erhielt.

Um aus dem *Liquor pyro-aceticus* das reine Aceton darzustellen, wird die Flüssigkeit über ihr halbes Gewicht geglühtes Chlorcalcium bis zur Hälfte abgezogen, das Destillat in einer verschlossenen Flasche abermals mit der Hälfte seines Gewichts geglühten Chlorcalciums geschüttelt, nach dem Absetzen der leicht flüssige Theil von dem mehr oder weniger feucht gewordenen Chlorcalcium abgegossen und von Neuem aus einer ins Wasserbad gesetzten Retorte so lange rectificirt, bis der Inhalt derselben aufhört zu kochen. Das Destillat wird in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt. 20 Th. Bleizucker liefern nach WITTSTEIN ungefähr 1 Th. reines Aceton.

Bei der Erhitzung des Bleizuckers schmilzt derselbe zuerst in seinem Krystallwasser, wird dann in dem Verhältnisse, wie das Wasser, mit Spuren von Essigsäure überdestillirt, zu einer weissen trocknen Masse, die dann bei stärkerer Hitze wieder vollkommen flüssig wird, sich hierauf grau zu färben anfängt, wobei nur die Producte der trocknen Destillation sich zu entwickeln beginnen, zu deren Beendigung die Hitze bis fast zum Glühen verstärkt werden muss. Der graugelb gefärbte Rückstand in der Retorte ist ein Gemenge von kohlensaurem Bleioxyd, reinem Bleioxyd und metallischem Blei, welches sich zum Theil in flüssiger Form am Boden ansammelt.

Die Essigsäure $C^4H^3O^3$, könnte geradeauf in 1 At. Aceton, C^3H^3O, und in 1 At. Kohlensäure, CO^2, zerfallen, welche letztere zum Theil mit Bleioxyd verbunden bleibt, zum Theil gasförmig entweicht, indessen geht nicht nur anfänglich ein Antheil Essigsäure unzersetzt über, sondern es entstehen auch andere Destillationsproducte, nämlich ein brenzliches Oel, Dümasin genannt, und Wasser, wodurch die Ausbeute an Aceton bedeutend vermindert wird. Die unzersetzt übergegangene Essigsäure muss durch Kalkhydrat, das brenzliche Oel und Wasser durch Chlorcalcium weggenommen werden.

Das Aceton bildet eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit von durchdringendem, eigenthümlich ätherischem, fast an Essigäther erinnerndem, entfernt brenzlichem Geruch und stechendem, minzenähnlichem Geschmack. Spec. Gew. = 0,792. Es kocht bei + 44,48° R. Mit Wasser, Weingeist und Aether lässt es sich in allen Verhältnissen vermischen. Es ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Durch die Luft wird es nicht verändert und lässt sich daher in halb angefüllten Flaschen aufbewahren. Seine elementare Zusammensetzung ist: C^3H^3O = 366,753; 62,52 Kohlenstoff, 10,27 Wasserstoff und 27,21 Sauerstoff.

Digitized by Google

Die Verunreinigungen, die bei dem Essigsäurehydrat vorkommen können, sind dieselben, wie bei *Acetum concentratum*, die Prüfung auf ihre Reinheit daher dieselbe, nur wird hier noch mehr wie dort darauf zu achten sein, dass die Säure, ehe sie mit Salzauflösungen versetzt wird, mit Wasser verdünnt, oder die etwa entstandenen Niederschläge auf ihre Löslichkeit in wenig Wasser geprüft werden, weil die starke Säure dem Reagens das Wasser entzieht und der Niederschlag das unveränderte als Reagens angewandte Salz sein kann.

Acidum aceticum aromaticum. *Aromatische Essigsäure.*

Nimm: *Gewürznelkenöl eine Drachme,*
Lavendelöl,
Citronenschalenöl, von jedem *zwei Scrupel,*
Bergamottenöl,
Thymianöl, von jedem *einen Scrupel,*
Zimmtöl zehn Tropfen,

löse sie auf in

Einer Unze Essigsäure.

Es sei eine klare, aus dem Gelben ins Bräunliche übergehende Flüssigkeit.

Es ist ein Räucheressig von sehr angenehmem und erquickendem Geruche, dem nach andern Vorschriften noch etwas Essigäther zugesetzt wird.

Acdium benzoicum. *Benzoësäure.*

(Flores Benzoës. *Benzoëblumen.*)

Nimm: Gröblich gepulverte *Benzoë ein Pfund.*

Streue sie gleichmässig auf den flachen Boden eines runden eisernen Topfes auf, dessen Durchmesser acht bis neun Zoll, dessen Höhe ein bis zwei Zoll beträgt. Ueber dem Topfe breite lockeres Löschpapier aus, dessen Ränder an den Topf mit Stärkekleister befestigt werden. Dann setze auf den Topf einen aus dichtem Papiere mit Stärkekleister angefertigten Cylinder oder Kegel ohne alle Oeffnung und binde die Ränder desselben unten am Topfe mit einer Schnur fest. Den auf solche Weise vorgerichteten Topf stelle auf eine Eisenplatte, auf welche eine Lage Sand gestreut worden ist, und zünde unter der Platte ein gelindes Feuer an, welches gleichmässig vier bis sechs Stunden unterhalten wird. Nach dem Erkalten kehre den Apparat um, durchschneide die Schnur und nimm den Papiercylinder weg, in welchem man die Benzoësäure findet, welche gesammelt und in einem gut verstopften Gefässe aufbewahrt wird.

Es müssen weisse, halbdurchscheinende, seidenglänzende Krystalle sein, von angenehmem, benzoëartigem Geruche.

Die Benzoësäure findet sich hauptsächlich in dem Benzoëharze, ferner im Drachenblute, und nach A. Vogel im *Anthoxanthum odoratum* und *Holcus odoratus*. Ihr angebliches Vorkommen in andern Pflanzen und Pflanzensubstanzen bleibt

Digitized by Google

zweifelhaft, da offenbar verschiedene stearoptenartige Körper früher mit Benzoësäure verwechselt worden sind; die vermeintliche Benzoësäure im Storax, Perubalsam, in der Zimmtcassie, im Zimmtöl, ist Zimmtsäure, und die im Harne der Pferde, Kühe u. s. w. ist Hippursäure. Die Benzoësäure kann hervorgebracht werden durch Oxydation des Bittermandelöls und durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Zimmtöl und Zimmtsäure.

Die Benzoësäure ist zuerst 1608 von Blaise de Vigenère durch trockne Destillation des Benzoëharzes dargestellt und unter dem Namen Benzoëblumen beschrieben worden. Im Jahre 1703 machte Turquet de Mayerne zwei Vorschriften zur Gewinnung der Benzoëblumen bekannt, bei denen beiden jedoch die trockne Destillation zum Grunde lag. 1671 fand Ehrenfried Hagedorn, Arzt zu Görlitz, zufällig, als er nämlich die Auflösung des Benzoëharzes in Weingeist zur Darstellung des bekannten Schönheitsmittels, der Jungfernmilch (*Magisterium Benzoës*) mit Wasser gefällt hatte, dass in der vom Niederschlage abgegossenen wässerig-geistigen Flüssigkeit nach Verlauf eines Monats ein den Benzoëblumen an Geruch und Geschmack ähnliches Salz angeschossen war. Doch scheint diese Wahrnehmung nicht weiter berücksichtigt worden zu sein. Lichtenberg zeigte dann durch Versuche (in Crell's neuesten Entdeckungen in der Chemie. IV. S. 9), dass dieses Salz eine eigenartige Pflanzensäure sei, die mit Alkalien und Erden leicht auflösliche Verbindungen gebe. Scheele gab hierauf 1775 zuerst ein vortheilhaftes Verfahren an, die Benzoësäure aus dem Benzoëharze auf nassem Wege zu gewinnen, wozu er sich des gebrannten Kalks bediente, den er durch Salzsäure wieder von der Benzoësäure lostrennte. Göttling wandte dann 1781 kohlensaures Kali und Gren 1783 kohlens. Natron, beide aber die Schwefelsäure an. 1798 zeigte Deyeux, dass auch durch Auskochen des Benzoëharzes mit reinem Wasser die Benzoësäure in sehr reinem Zustande erhalten werden könne, welches Verfahren jedoch, wegen der geringen Ausbeute (von 16 Unzen Harz 3—4 Drachmen Säure), wenig Beifall fand. 1804 verbesserte Fischer (Handbuch der pharmaceutischen Praxis. 1804. S. 24) das Verfahren, dass er die alkalische, vom Harze abgegossene, mit Säure neutralisirte Lauge mit Kohlenpulver kochte, dann noch mit Eiweiss klärte und hierauf durch Säure niederschlug. Suersen (Berl. Jahrb. 1806. S. 121) wandte weniger Kali als gewöhnlich an und erhielt eine grössere Menge reiner Säure. Bucholz (Taschenbuch 1810. S. 50) gab an, dass Digestionswärme hinreichend sei, um vermittelst des kohlensauren Natrons aus dem zu Brei angerührten Benzoëharze die Säure auszuziehen. Stoltze (Berl. Jahrb. XXV. 1. 1823. S. 75) befolgte eine schon von Bucholz angegebene Methode, dass er zur bessern Aufschliessung des Benzoëharzes dieses in Weingeist auflöste, zur Entfärbung aber, da die benzoësauren Alkalien durch Kohle nur schwer entfärbt werden, die frisch gefällte Thonerde vorschlug.

Unsere jetzige Pharmakopöe hat die ursprüngliche Darstellungsweise der Benzoësäure aufgenommen, nämlich die durch Sublimation, weil vielseitig die Ansicht ausgesprochen worden ist, dass die zur medicinischen Anwendung bestimmte Säure nach dieser alten Weise dargestellt werden müsse, wodurch sie stark nach Benzoë riechend erhalten wird. Das hier vorgeschriebene Verfahren bei der Sublimation ist von Mohr angegeben und ziemlich allgemein als das beste anwendbar. Das gröblich gepulverte Benzoëharz muss keine hohe Schicht auf dem Boden des eisernen Topfes bilden und die darauf einwirkende Hitze eine mehr andauernde als starke sein, damit die Säure aus dem Harze langsam entwickelt und so wenig als möglich brenzliches Oel gebildet werde. Um dieses nun, da dessen Bildung niemals völlig vermieden werden kann, von der Säure zu trennen, wird die Oeffnung des Sublimirtopfes mit lockerem Löschpapiere bedeckt,

Digitized by Google

welches bekanntlich sehr geneigt ist, wie andere Oele, so auch das brenzliche Oel aufzunehmen und zu verdichten, so dass die gasförmig hindurchgehende Säure nur noch wenig davon mitnimmt. Den kegelförmigen Hut macht man am besten von dickem Packpapiere, auf welchem die Säure sich in schönen glänzenden Krystallen verdichtet, ohne dass sie durch dasselbe hindurchgeht, wenn die Hitze nicht zu sehr gesteigert wird. Ist die Sublimation beendigt und der Apparat erkaltet, so kehrt man denselben um, damit nicht bei der Bewegung desselben die in dem Hute nur lose ansitzenden Krystalle auf das mit brenzlichem Oele mehr oder weniger durchtränkte Löschpapier fallen, wodurch die Säure verunreinigt werden würde. Jedenfalls wird durch das Löschpapier das Zurückfallen der Säure auf die Harzmasse verhindert. Die Ausbeute beträgt ungefähr 4 Procent. WITTSTEIN giebt an, dass die gewonnene Säure $^1/_{16}$ bis $^1/_{12}$ vom Gewichte des angewandten Harzes betrage, was 6 bis 8 Procent ausmacht.

Die Benzoësäure kann aber auch auf nassem Wege aus dem Benzoëharze gewonnen werden. Obgleich die Benzoësäure in kochendem Wasser ziemlich auflöslich ist, so befindet sie sich doch in so fester Verbindung mit den harzigen Theilen, dass durch Behandeln mit kochendem Wasser allein nur wenig Säure dem Harze entzogen werden kann. Die zum Ausziehen der Säure geeigneten chemischen Agentien sind die Basen, und man kann sowohl Kali als Natron anwenden, und zwar auf 2 Th. Benzoëharz $^1/_2$ Th. kohlensaures Kali oder 1 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron. Es bildet sich unter Mitwirkung des siedenden Wassers und unter Austreibung der Kohlensäure leichtlösliches benzoësaures Kali oder Natron, das sich von der Harzmasse durch Abseihen trennen lässt. Die Alkalien gehen aber auch mit den Harzen oft Verbindungen ein, und solche auflösliche Harzseifen begleiten auch hier die benzoësauren Alkalien, so dass, wenn zu der Auflösung derselben verdünnte Schwefelsäure hinzugetröpfelt wird, durch dieselbe nicht blos die Benzoësäure, sondern auch die mit dem Alkali verbunden gewesenen Harztheile ausgeschieden werden, welche sich der Säure beimischen und dieselbe verunreinigen. Um diesem Uebelstande vorzubeugen, ist es nöthig, anfänglich nur so viel verdünnte Schwefelsäure in kleinen Antheilen hinzuzusetzen, dass das vorwaltende Alkali neutralisirt werde, wobei dann die aufgelöst gewesenen Harztheilchen gefällt und durch Filtration der Flüssigkeit abgeschieden werden. Aus der filtrirten Salzauflösung wird dann durch aufs Neue zugesetzte Schwefelsäure die Benzoësäure niedergeschlagen, die indessen doch stets durch beigemischte Harztheilchen mehr oder weniger gelb, selbst bräunlichgelb, erscheint. Diese Bereitungsweise mit kohlensaurem Natron hatte die vorige Pharmakopöe vorgeschrieben. Besser ist es, statt der Alkalien Kalk anzuwenden. Es werden 4 Th. recht fein zerriebenes Benzoëharz mit 1 Th. pulverisirtem Kalkhydrat innig vermischt, die Masse mit etwas Wasser zum Brei angerührt und dann nach und nach in die etwa sechsfache Menge siedenden Wassers eingetragen. Nachdem man sie unter beständigem Umrühren etwa eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten hat, seiht man die Flüssigkeit durch Leinen davon ab und bringt die zurückbleibende Masse mit einer neuen Menge Wassers zum Sieden, seiht wieder ab und wiederholt, weil die benzoësaure Kalkerde nicht so leicht wie benzoësaures Alkali aufgelöst wird, dies Auskochen noch einmal. Die Verbindung der Kalkerde mit den Harzen der Benzoë ist in Wasser fast ganz unlöslich und bleibt daher im Rückstande. Die gesammte Flüssigkeit wird filtrirt, bis ungefähr zu $^1/_4$ eingedampft und mit Salzsäure im kleinen Ueberschuss versetzt, wodurch die Benzoësäure als eine weisse Masse gefällt wird. Schwefelsäure darf nämlich hier nicht angewandt werden, weil dieselbe mit der Kalkerde den schwerlöslichen Gips bildet, welcher gleichzeitig mit der Benzoësäure als Niederschlag ausscheiden würde, wogegen die Salzsäure

Digitized by Google

mit der Kalkerde das schon an der Luft zerfliessende, also aufgelöst bleibende Chlorcalcium giebt. Nach dem völligen Erkalten filtrirt man die Flüssigkeit ab, wäscht die auf dem Filtrum gesammelte Säure ein bis zwei Mal mit kaltem Wasser ab, presst sie aus und löst sie in der kleinsten erforderlichen Menge siedenden Wassers auf und scheidet die ungelöst gebliebenen Harztheilchen durch ein Filtrum ab. Beim Erkalten krystallisirt die Benzoësäure fast gänzlich heraus, doch kann durch Abdampfen der Lauge noch etwas erhalten werden. Will man die Säure ganz farblos haben, so wird, nach STENHOUSE, die filtrirte Auflösung der benzoësauren Kalkerde, die bis auf etwa $^1/_4$ eingedampft worden, mit einer starken Chlorkalklösung vermischt, im Sieden durch etwas überschüssige Chlorwasserstoffsäure zersetzt und das Sieden so lange fortgesetzt, bis alles Chlor entwichen ist, wobei jedoch etwas Benzoësäure mit verflüchtigt wird. (Der Wasserstoff aus der Chlorwasserstoffsäure und der Sauerstoff aus der unterchlorigen Säure des Chlorkalks treten zu Wasser zusammen, und das aus beiden Verbindungen frei werdende Chlor wirkt entfärbend und entweicht.) Sollen die beinahe farblosen Krystalle, denen die letzte Spur Farbstoff durch Thierkohle entzogen werden kann, auch von dem kleinen Rückhalt an harziger Materie befreit werden, so gelingt dies durch wiederholte Krystallisationen aus kleineren Mengen siedenden Wassers. 8 Th. Benzoë geben 1 bis 1 $^1/_4$ Th. Benzoësäure.

In wissenschaftlicher Bezichung ist noch die von WÖHLER (Annal. d. Chem. u Pharm. 1844. XLIX, 245) angegebene Bereitungsweise bemerkenswerth. Es wird nämlich der Alkoholauszug der Benzoë mit Salzsäure der Destillation unterworfen, wobei Benzoëäther, d. i. benzoesaures Anthyloxyd, übergeht, welcher durch Aetzkali zersetzt wird, worauf man aus dem entstandenen benzoësauren Kali durch Salzsäure die Benzoësäure abscheidet. Die Säure ist zwar sehr rein, aber die Ausbeute gering.

Die sublimirte Benzoësäure bildet seidenglänzende, sehr dünne lange Nadeln und Blättchen. Unmittelbar aus dem Harze sublimirt, hat sie von anhängendem flüchtigem Oel einen eignen vanilleartigen Geruch. Die auf nassem Wege bereitete Säure erscheint in blassgelblichen Nadeln. Spec. Gew. = 0,667. Die reine Säure ist farblos, geruchlos, von schwach saurem, stechendem Geschmack und bringt im Schlunde ein scharfes, brennendes Gefühl hervor. An der Luft ist sie unveränderlich. In einer Hitze von 96,4° R. schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Bei + 194,2° R. kommt sie ins Sieden und lässt sich unverändert überdestilliren. An der Luft erhitzt, bildet sie stark zum Husten reizende Dämpfe, entzündet sich und brennt mit heller gelber Flamme. Zur Auflösung bedarf sie ungefähr 200 Th. kalten und 20 Th. siedenden Wassers, so dass eine im Sieden gesättigte Lösung beim Erkalten zu einem Gewebe von feinen Krystallnadeln gesteht. In Alkohol ist sie leicht und in grosser Menge löslich; auch ist sie löslich im Aether und fetten und flüchtigen Oelen. Von der concentrirten Schwefelsäure wird sie aufgelöst und durch Zusatz von Wasser wieder unverändert abgeschieden. Mit der wasserfreien Schwefelsäure vereinigt sie sich zu der sogenannten Benzoëschwefelsäure, die von MITSCHERLICH als $\ddot{B}z\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$ bezeichnet worden ist, d. h. als eine Verbindung von schwefelsaurer Benzoësäure und schwefelsaurem Wasser, dadurch entstanden, dass 2 At. wasserleerer Schwefelsäure, $_2\ddot{S}$, sich mit 1 At. wasserhaltiger Benzoësäure, $\dot{H}\ddot{B}z$, in der Art vereinigen, dass 1 At. Schwefelsäure die Benzoësäure, das 2. At. aber das Wasser aufnimmt. Nach Versuchen von FEHLING (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1838. XXVII, 322) enthält aber die sogenannte Benzoëschwefelsäure nicht Schwefelsäure, sondern Unterschwefelsäure und die obige Formel kann nicht bei-

Digitized by Google

behalten werden. Von concentrirter heisser Salpetersäure wird die Benzoësäure in Nitrobenzinsäure verwandelt.

Die Producte von der Zersetzung der Benzoësäure durch starke chemische Agentien und Hitze sind von MITSCHERLICH studirt worden.

Die Benzoësäure wird als das Oxyd eines zusammengesetzten Radicals betrachtet, welches aus $C^{14}H^{5}O^{2}$ besteht, Benzoyl genannt worden ist und von dem bei *Oleum Amygdalarum amararum* die Rede sein wird. Nimmt das Benzoyl noch 1 At. Sauerstoff auf, so entsteht Benzoësäure. Diese ist also im wasserfreien Zustande $C^{14}H^{5}O^{3} = \ddot{B}z = 1432{,}515$ und besteht aus 74,43 Kohlenstoff, 4,34 Wasserstoff und 21,23 Sauerstoff. Die krystallisirte oder sublimirte Säure ist $\dot{H}\ddot{B}z = 1544{,}959$ und enthält 7,28 Procent Wasser.

Die durch Sublimation gewonnene Säure darf nicht zu stark gefärbt und durch brenzliches Oel verunreinigt sein; beigemengte fremdartige Substanzen würden sich sogleich durch ihr verschiedenes Aussehen zu erkennen geben. Die auf nassem Wege bereitete Säure kann aber durch Schwefelsäure und schwefelsaure Salze oder durch Chlorwasserstoffsäure und andere Chlorverbindungen verunreinigt sein. Erstere werden durch Barytsalze, letztere durch Silbersolution erkannt. Eine reine Benzoësäure muss sich vollständig verflüchtigen und sich leicht und vollständig in Alkohol auflösen. Ist die Säure in der Hitze nicht völlig flüchtig, so muss der Rückstand untersucht werden. Borsäure ist in Weingeist löslich und ertheilt demselben die Eigenschaft, mit schön grüner Farbe zu brennen; Gips kann an seinen Bestandtheilen in der wässrigen Auflösung, Fasergips an seiner Structur erkannt werden. Beigemischter Salmiak wird zwar in der Hitze mit verflüchtigt, bleibt aber fast ganz von Alkohol ungelöst zurück und entwickelt dann mit Aetzkali zusammengerieben Ammoniakdämpfe.

Acidum hydrochloratum. *Chlorwasserstoffsäure.*

(Acidum muriaticum. *Salzsäure.* Spiritus Salis acidus.)

Nimm: *Trocknes Chlornatrium dreissig Unzen.*

Schütte sie in einen hinlänglich geräumigen gläsernen Destillirkolben und giesse auf

Rohe Schwefelsäure funfzig Unzen,

die mit

Neun Unzen gemeinen Wassers

verdünnt worden sind.

An die Mündung des in ein Sandbad gestellten Kolbens werde mittelst Gummi elasticum eine gebogene gläserne Röhre angefügt, die in eine mit drei Oeffnungen versehene Zwischenflasche, die *zwanzig Unzen* Wasser fassen kann, bis auf den Boden reicht. Diese Flasche sei mit einer geraden, fast den Boden berührenden Röhre, deren anderes Ende offen ist, versehen, und durch eine dritte oben gebogene Röhre mit einer Vorlage, die *vierzig Unzen* Wasser fassen kann, auf die Weise verbunden, dass die Mündung der Röhre in das Wasser, welches sie enthalten wird, etwas eingetaucht sei.

Die Zwischenflasche enthalte

Vier Unzen gemeines Wasser,

Digitized by Google

die Vorlage aber

Dreissig Unzen destillirtes Wasser.

Nachdem die Fugen gut verschlossen worden, werde die Austreibung des Gases durch ein allmählig verstärktes Feuer bewirkt, wobei die Vorlage gut abgekühlt werden muss.

Die in der Zwischenflasche enthaltene Säure werde weggestellt, weil sie nämlich nicht hinreichend rein ist; die in der Vorlage enthaltene aber werde mit *destillirtem Wasser* verdünnt bis zu dem spec. Gew. = 1,120.

Sie werde in mit Glasstöpseln versehenen Gefässen aufbewahrt.

Sie sei klar, durchaus farblos, weder durch Schwefelsäure, noch schweflige Säure, noch durch Eisen und Chlor verunreinigt und von dem oben angegebenen specifischen Gewichte.

Sie enthält in 100 Theilen 24,35 Theile wasserleerer Säure.

Acidum hydrochloratum crudum. *Rohe Chlorwasserstoffsäure.*

(Acidum muriaticum crudum. *Rohe Salzsäure.*)

[Spiritus Salis. *Salzspiritus.*]

Eine farblose oder gelbliche, rauchende, ätzende Flüssigkeit, erhitzt vollkommen flüchtig, ausser Chlorwasserstoffsäure meistentheils Schwefelsäure, bisweilen auch Chlor, schweflige Säure und Eisen enthaltend. Spec. Gew. = 1,180 bis 1,190. Sie wird in chemischen Fabriken aus dem Chlornatrium durch zugesetzte Schwefelsäure bereitet.

Basilius Valentinus scheint der Erste gewesen zu sein, der die Salzsäure im 15. Jahrhunderte aus dem Kochsalze, und zwar durch Eisenvitriol, ausgeschieden hat, ein Verfahren, welches zum Theil bis jetzt noch von den Laboranten zur Ausscheidung der unreinen eisenhaltigen Salzsäure angewendet wird. Basilius Valentinus nannte das erhaltene Destillat fressendes Wasser. Glauber lehrte 1562 die Salzsäure in einem reineren und stärkeren Zustande durch Schwefelsäure aus dem Kochsalze darstellen, und veranlasste dadurch eine genauere Kenntniss derselben. Die rauchende Salzsäure wurde daher auch lange Zeit Glauber's rauchender Salzgeist (*Spiritus salis fumans Glauberi*) genannt. Die gasförmige Salzsäure entdeckte Priestley 1744 mit seinem pneumatischen Quecksilberapparate. In demselben Jahre erhielt Scheele, als er Braunstein mit Salzsäure behandelte, das gasförmige Chlor, welches er der damaligen Stahlschen Theorie gemäss als eine ihres Phlogistons beraubte Salzsäure ansah, und es also dephlogistisirte Salzsäure nannte. Berthollet, der antiphlogistischen Theorie Lavoisier's huldigend, suchte 1785 zu zeigen, dass die sogenannte dephlogistisirte Salzsäure als eine mit Sauerstoff in einem grössern Verhältnisse verbundene, als eine oxygenirte Salzsäure zu betrachten sei, welche Meinung bis zum Jahre 1809 allgemein als richtig angenommen wurde. In diesem Jahre machten jedoch Gay-Lussac und Thénard eine Reihe von Versuchen bekannt, aus denen hervorging, dass Stoffe, durch ihre grosse Verwandschaft zum Sauerstoffe ausgezeichnet, als Kohle, Phosphor u. s. w., in der wasserfreien sogenannten oxydirten Salzsäure nicht oxydirt werden können, und dass, wenn dieses geschehe, es nur durch den Gehalt an Wasser geschehe; dass die

Digitized by Google

sogenannte oxydirte Salzsäure mithin keinen Sauerstoff enthalte, und dass aus dieser Säure nur durch Mitwirkung des Wasserstoffs oder irgend eines wasserhaltigen Körpers gemeine Salzsäure entstehe. Sie folgerten daraus, dass man die sogenannte oxydirte Salzsäure für einen einfachen Stoff halten könne, und zeigten, dass alle chemischen Verhältnisse derselben auch aus dieser Ansicht sich entwickeln lassen. HUMPHRY DAVY, der schon im Jahre 1808 sehr merkwürdige Versuche über die Salzsäure angestellt und gleichfalls gefunden hatte, dass aus der oxydirten Salzsäure und aus trocknen salzsauren Salzen die Salzsäure nicht anders erhalten werden könne, als wenn Wasser oder die Bestandtheile desselben anwesend seien, setzte im Jahre 1810 seine wichtigen Arbeiten fort, und kann als der eigentliche Schöpfer der Chlortheorie angesehen werden. Mit entschiedener Gewissheit erklärte er die bisher sogenannte oxydirte Salzsäure für einen elementaren Stoff, den er nach der gelbgrünlichen Farbe desselben in Gasform Chlorine (von χλωρος) nannte und welcher mit dem Wasserstoffe die Salzsäure bildet, daher diese denn auch den Namen Chlorwasserstoffsäure erhielt.

Die Chlorwasserstoffsäure kommt natürlich vor in den Dämpfen, die sich aus Vulkanen erheben, und geht aus diesen in nahe gelegene Bäche und Flüsse über, wie in den Essigfluss in Amerika, in welchem sie sich neben freier Schwefelsäure findet. Im reinen Zustande kann sie nur künstlich dargestellt werden.

Die Chlorwasserstoffsäure kann durch unmittelbare Vereinigung ihrer Elemente hervorgebracht werden. Die beiden Gase, Chlorgas und Wasserstoffgas, vereinigen sich zu gleichen Volumtheilen ohne Verdichtung. Im Dunkeln wirken sie nicht auf einander, die Vereinigung erfolgt aber bei gewöhnlicher Temperatur nur unter dem Einflusse des Lichts; im gewöhnlichen Tageslichte geschieht sie allmählig, im directen Sonnenlichte augenblicklich und unter Feuererscheinung. Eine mit gleichen Volumtheilen der Gase im Dunkeln gefüllte und verkorkte Flasche, aus dem Dunkeln in den Sonnenschein geworfen, explodirt in der Luft mit starkem Knall und Zertrümmerung der Flasche. Bei überschüssigem Chlor erfolgt die Explosion zuweilen schon im gewöhnlichen Tageslichte. Auf gleiche Weise wirkt das Licht des indianischen Weissfeuers und eines starken galvanischen Stromes. Unter rothem Lichte geht, nach SEEBECK, die Verbindung nicht vor sich, wohl aber unter blauem. Gleich dem Lichte wirkt eine Temperatur von 120° R. und der elektrische Funke. Die Chlorwasserstoffsäure entsteht ferner durch die Einwirkung von Chlor auf die meisten Wasserstoffverbindungen, wie es fast alle organischen Substanzen sind, die daher durch Chlor in ihrer elementaren Zusammensetzung verändert werden, indem dieses jenen Wasserstoff entzieht, um sich damit zu verbinden. Am reichlichsten und gewöhnlichsten wird sie durch Schwefelsäure aus den Chlorverbindungen der wasserzersetzenden Metalle entwickelt, und da man seit den frühesten Zeiten, wie jetzt das Chlornatrium, das Kochsalz, auch schlechtweg Salz genannt, anwandte, so erhielt die aus dem Salze entwickelte Säure den auch jetzt noch sehr gebräuchlichen Namen Salzsäure.

Die Chlorwasserstoffsäure ist ein farbloses, an der Luft rauchendes Gas von stechend und erstickend saurem Geruch und scharf saurem Geschmack. Lackmus wird davon stark geröthet. Spec. Gew. = 1,2545. Es ist nicht brennbar. Das Gas wird von Wasser in ungewöhnlich grosser Menge, unter starker Erhitzung desselben, und wenn es rein ist, so momentan absorbirt, dass ein damit angefülltes Gefäss, mit der Mündung in Wasser gebracht, von diesem so plötzlich angefüllt wird, als wenn es luftleer wäre. Der Versuch ist daher nur im kleineren Massstabe und mit starken Gefässen ausführbar, da z. B. eine grössere weitere Glocke durch den plötzlichen Stoss des umstürzenden Wassers zertrüm-

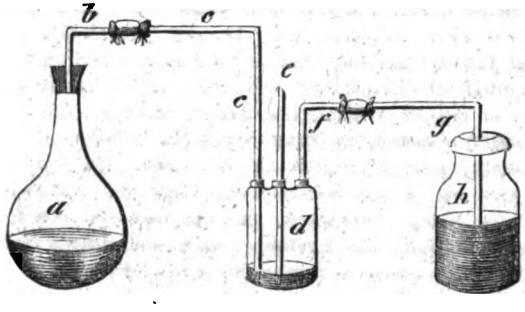
Digitized by Google

mert werden könnte. Das Gas kann daher nur über trocknem Quecksilber aufgesammelt werden. Das Chlorwasserstoffsäuregas gehört zu den coërcibeln Gasen; unter einem Drucke von 40 Atmosphären condensirt es sich bei + 8°R. zu einem farblosen, höchst leicht beweglichen Liquidum, welches schwerer als Wasser ist. Kalium, Zink, Zinn, Eisen u. s. w. in Chlorwasserstoffgas erhitzt, zersetzen dasselbe unter Abscheidung von $\frac{1}{2}$ Volum Wasserstoffgas und Bildung von Chlormetallen. Die Oxyde vieler Metalle, wenn sie in dem Gase erhitzt werden, bewirken gegenseitige Zersetzung, indem Wasser und Chlormetalle entstehen; Baryt- und Strontianerde werden darin schon bei gewöhnlicher Temperatur glühend.

Die wasserleere Chlorwasserstoffsäure ist HCl = 455,432 und besteht aus 97,76 Chlor und 2,24 Wasserstoff. Eine Auflösung dieser gasförmigen Säure in Wasser bildet die liquide Chlorwasserstoffsäure.

Unsere jetzige Pharmakopöe hat den früheren lateinischen Namen dieser Säure: *Acidum hydrochloricum* in *Acidum hydrochloratum* umgeändert, und diese letztere Benennung zugleich zu der officinellen erhoben, so dass die ältere, *Acidum muriaticum*, zurückgestellt worden ist. Es kann gewiss nur gebilligt werden, wenn ältere Namen, die dem jetzigen Stande der Wissenschaft nicht mehr entsprechen, allmählig in den Hintergrund gestellt und durch solche ersetzt werden, welche die chemische Beschaffenheit des Körpers nach unserer jetzigen Vorstellung anzeigen. Dieses gilt jedoch eigentlich nicht von dem hier gewählten Namen, denn nach der Wortbedeutung desselben müsste angenommen werden, dass die Säure durch gechlortes Wasser gebildet werde, wogegen sie in der Wirklichkeit gewasserstoffetes Chlor ist, was durch die Benennung *Acidum chlorhydrogenatum* ausgedrückt wird, welche sich daher besser zur officinellen geeignet haben möchte, als die gewählte.

Zur Darstellung der officinellen Chlorwasserstoffsäure werden 30 Unzen trocknes Kochsalz mit 50 Unzen roher Schwefelsäure, die vorher mit 9 Unzen Wasser verdünnt worden, der Destillation unterworfen. Die Vorrichtung hierzu ist die von Wöhler (Handwörterb. d. Chem. II, 252) angegebene. Der Kolben *a*



wird mittelst Caoutchouc oder mittelst einer durch den Kork, mit welchem der Kolben verschlossen wird, gesteckten, im rechten Winkel gebogenen Röhre *b* durch eine Caoutchoucröhre mit dem Gasleitungsrohre *cc* in Verbindung gebracht. Der abwärts gehende Schenkel *e* reicht bis fast auf den Boden einer mit 3 Oeffnungen versehenen Flasche *d*, in welche ein wenig Wasser eingegossen wird, so dass sowohl dieses Rohr als das in die mittelste Oeffnung der Flasche eingefügte an beiden Enden offene Rohr *e* nur eben in das Wasser eintaucht. In die dritte Oeffnung der Flasche wird mittelst Kork wieder eine im rechten Winkel gebogene Röhre befestigt, um damit das Gasleitungsrohr *g* in Verbindung zu setzen,

Digitized by Google

durch welches das Gas endlich in die Flasche *h* gelangt, welche die zur Absorption des Gases erforderliche Quantität Wasser, nämlich gerade so viel als die angewandte Menge Kochsalz, hier also 30 Unzen, enthält.

Wenn Schwefelsäurehydrat mit getrocknetem Kochsalz in Berührung gebracht wird, so tritt sogleich stürmische Gasentwickelung ein, wenn aber die Säure in dem von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Verhältnisse mit Wasser verdünnt worden ist, so sieht man kaum einige Gasblasen sich erheben, so dass man mit völliger Muse die luftdichte Verbindung mit dem übrigen Theile des Apparats bewirken kann. Wenn, wie andere Vorschriften angeben, das unverdünnte Schwefelsäurehydrat auf das Kochsalz gegossen werden soll, so kann dies nur nach und nach in kleinen Antheilen durch einen gebogenen Trichter, wie er bei *Acidum aceticum* abgebildet worden ist, geschehen. Bei Anwendung der nur mit wenigem Wasser verdünnten Schwefelsäure geht bei Anwendung von gelinder Wärme die allmählige Gasentwickelung von Anfang bis zu Ende ruhig fort. Das ausströmende Chlorwasserstoffsäuregas ist aber mit der atmosphärischen Luft aus dem Apparate vermengt, diese wird nicht vom Wasser, in welches die Gasleitungsröhren eben hineinreichen, absorbirt, geht hindurch und bildet kleine Blasen, die auf der Oberfläche zerspringen. Um dieser durch das Chlorwasserstoffsäuregas verdrängten atmosphärischen Luft einen Ausgang zu gestatten, wird wenigstens im Anfange der Pfropfen in die letzte oder Aufnahmeflasche *h* nicht luftdicht eingedrückt, was überhaupt nicht nothwendig ist, da das Chlorwasserstoffsäuregas mit so grosser Begierde von dem Wasser aufgenommen wird, dass nichts davon verloren geht, wenn für gehörige Abkühlung gesorgt ist. Allmählig vermindert sich die Menge der Luft, die aufsteigenden Blasen werden immer kleiner und verschwinden endlich ganz. Das mit Heftigkeit ausströmende Chlorwasserstoffsäuregas wird dann von dem Wasser mit einem klingenden Laute absorbirt, welche durch das Zusammenschlagen der Flüssigkeit bei der Absorption des Gases verursacht wird, und zugleich sieht man eine schwere Flüssigkeit in dicken Streifen unaufhörlich von der Mündung der Röhre herunter nach dem Boden der Flasche fliessen, weil die jene Mündung berührenden Theile des Wassers in dem Verhältnisse, wie sie Chlorwasserstoffsäuregas aufnehmen, specifisch schwerer werden. Daher muss man auch nicht die Leitungsröhre tief in das Wasser einsenken, sondern nur die Oberfläche desselben berühren lassen, denn das Wasser wird immer zuerst an dem Boden und zuletzt an der Oberfläche gesättigt. Je weniger die Röhre in das Wasser taucht, desto leichter ist es, den Apparat dicht zu erhalten, weil das ausströmende Gas keinen grossen Gegendruck zu überwinden hat. Da aber das Chlorwasserstoffsäuregas vom Wasser wirklich aufgelöst wird, wobei es seinen gebundenen Wärmestoff abgiebt, und dieses in so bedeutender Menge geschieht, dass Wasser von 0° Temperatur 464 Mal sein Volum an Gas aufnimmt, hierbei also eine sehr grosse Menge Wärme frei wird, so muss die Aufnahmeflasche durch kaltes Wasser oder besser durch Eis oder Schnee abgekühlt werden. Das Vermögen der Flüssigkeiten, Gase aufzunehmen, steigt im Allgemeinen mit Erniedrigung der Temperatur und fällt mit Erhöhung derselben. Je mehr also das Wasser in der Aufnahmeflasche sich erwärmt, desto weniger kann es Chlorwasserstoffsäuregas aufnehmen, desto verdünnter, desto schwächer muss die flüssige Säure werden. Nur bei 0° Temperatur kann das Wasser die grösste Menge Chlorwasserstoffsäuregas, nämlich 464 Mal sein Volumen, aufnehmen, nur bei 0° Temperatur kann die concentrirteste flüssige Säure bestehen; mit jedem Grade, um welchen die Temperatur steigt, vermindert sich das Vermögen der Flüssigkeit, das aufgenommene Gas aufgelöst zu erhalten, welches daher, nach Verhältniss, entweicht, von dem beständig in der Atmosphäre

Digitized by Google

aber vorhandenen Wassergase verdichtet und dadurch zu sichtbarem, einen weissen Rauch bildendem Chlorwasserstoffsäuredampf wird, wodurch die Säure die Eigenschaft erhält, an der Luft zu rauchen. Rauchende Chlorwasserstoffsäure, wie es gewöhnlich die im Handel vorkommende rohe Salzsäure ist, ist demnach eine solche, die bei einem niedrigeren Temperaturgrade als der gewöhnlichen Lufttemperatur mit Gas gesättigt worden ist und daher, dieser ausgesetzt, an der Luft einen Theil des Gases fahren lässt. Es ist demnach auch ersichtlich, dass eine bei der gewöhnlichen Temperatur, bei 12,5° R., nicht rauchende Salzsäure in einem warmen Zimmer, bei etwa 15 bis 16° R., einen weissen Rauch aufsteigen lassen kann, ohne den Namen rauchende Salzsäure zu verdienen; es ist aber bei der Prüfung auf Ammoniak durch einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab hierauf Rücksicht zu nehmen.

Das Chlorwasserstoffsäuregas muss, ehe es in die Aufnahmeflasche *h* gelangt, durch eine kleine Schicht Wasser streichen, es muss gewaschen werden, um es von einer schon bei nicht hohen Wärmegraden flüchtigen Verbindung von Chlor und Eisen, die durch das Chlorwasserstoffsäuregas mit hinüber gerissen wird, zu befreien und welche die Säure eisenhaltig machen würde. Man erhält daher, auch bei vorsichtiger Destillation aus einem langhalsigen Kolben, in der Zwischenflasche eine stark rauchende, gelb gefärbte Salzsäure, die sich bei der Prüfung als eisenhaltig zu erkennen giebt.

Die in die mittelste Oeffnung der Zwischenflasche eingefügte, an beiden Enden offene Röhre hat den Zweck, zu verhüten, dass nicht, wenn die Entwickelung des Gases in dem Kolben aufhört und ein luftleerer Raum entstehen könnte, die in der Aufnahmeflasche enthaltene reine Säure durch den Druck der Luft in die Zwischenflasche getrieben werden kann, denn sobald in dieser ein luftleerer oder luftverdünnter Raum entsteht, welcher dem Drucke der atmosphärischen Luft in dem offenen Rohre nicht mehr den gehörigen Widerstand leisten kann, wird die äussere Luft durch die kleine Wasserschicht, in welche das untere Ende der Röhre eintaucht, in die Zwischenflasche eindringen und dadurch das Zurückfliessen der reinen Säure unmöglich machen, so dass man ohne Besorgniss den Apparat bis zur völligen Beendigung der Operation sich selbst überlassen kann.

Alle Fugen des Apparats müssen, bis auf die Aufnahmeflasche, luftdicht verschlossen sein, damit kein Chlorwasserstoffsäuregas entweichen könne, sondern Alles in die letzte Flasche gelange; weisse, um den Apparat sich erhebende Nebel lassen erkennen, dass nicht Alles luftdicht schliesse und wo. Zum Verkitten bedient man sich eines Kitts aus Thon und Leinölfirniss oder des von Oenicke angegebenen Kitts.

Man löst 1 Th. zerschnittenes Caoutchouc in 2 Th. Leinöl über gelindem Kohlenfeuer auf und knetet die Lösung mit 3 Th. oder mehr weissem Bolus so durch, dass daraus eine plastische Masse wird. Der Kitt hält sich ein Jahr lang, ohne weiter als auf der Oberfläche zu trocknen. Er wird etwas weicher in der Wärme, ist jedoch auch dann nicht weniger dicht machend.

Aus dem Chlornatrium, $NaCl$, wird durch Schwefelsäurehydrat, $\dot{H}\ddot{S}$, dadurch Chlorwasserstoff entwickelt, dass die mächtige Schwefelsäure ein Bestreben hat, sich mit einer Base zu verbinden und hierdurch ein Zerfallen des Wassers in seine beiden Bestandtheile veranlasst, so dass der Sauerstoff desselben das Natrium aus dem Chlornatrium oxydirt, welches nun als Natriumoxyd sich mit der Schwefelsäure zu dem nicht flüchtigen, also bei der Destillation im Rückstande bleibenden schwefelsauren Natron vereinigt, wogegen Wasserstoff und Chlor, die gleichfalls, wie bereits oben angegeben, durch mächtige

Digitized by Google

gegenseitige Verwandschaft zur Vereinigung hingetrieben werden, zu Chlorwasserstoff zusammentreten, welcher gasförmig entweicht. Aus $\dot{N}aCl + \dot{H}\ddot{S}$ entstehen $\dot{N}a\ddot{S} + HCl$.

Zur gegenseitigen Zersetzung würde auf 1 At. Chlornatrium, = 733, 1 At. Schwefelsäurehydrat, = 613, hinreichen, wenn nicht auch hier schon der bei *Acetum concentratum* erwähnte Umstand, dass das Natron mit der Schwefelsäure sich gern zu zweifach schwefelsaurem Natron, $\dot{N}a\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$, verbindet, die Verdoppelung der Schwefelsäure auf 1226 nöthig machte, was genau dem von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Verhältnisse von 30 zu 50 entspricht.

Die reine flüssige Chlorwasserstoffsäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche nach dem Grade der Stärke einen sauren Geruch oder weissen Rauch ausstösst und einen fressend sauren Geschmack hat. Nach E. Davy enthält sie bei verschiedenem spec. Gew. und 5,76° R. Temperatur in 100 Theilen folgende Mengen an wasserleerer Säure:

Spec. Gew.	Säure. Proc.	Spec. Gew.	Säure. Proc.
1,21	42,43	1,10	20,20
1,20	40,80	1,09	18,18
1,19	38,38	1,08	16,16
1,18	36,36	1,07	14,14
1,17	34,34	1,06	12,12
1,16	32,32	1,05	10,10
1,15	30,30	1,04	8,08
1,14	28,28	1,03	6,06
1,13	26,26	1,02	4,04
1,12	24,24	1,01	2,02
1,11	22,22		

Die gesättigte Säure siedet bei sehr niedriger Temperatur, indem Chlorwasserstoffsäuregas weggeht. Eine Säure von 1,19 spec. Gew. kocht bei + 48° R.; der Siedepunkt erhöht sich beständig bis zu + 88° R., wobei die Säure dann, mit 1,094 spec. Gew. und 19 Proc. Säuregehalt, unverändert überdestillirt. Eine Säure von geringerem Gehalte siedet bei niedrigerer Temperatur als 88° R., bis sich durch Entweichung einer wasserhaltigeren Säure ihr Gehalt wieder auf 19 Proc. erhöht hat. Die wasserzersetzenden Metalle werden von der Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas, die Oxyde unter Bildung von Wasser und Chlormetallen aufgelöst. Auf organische Substanzen wirkt sie zerstörend wie die Schwefelsäure, wobei sie gleichfalls dieselben schwärzt, doch übt sie diese zerstörende Wirkung weniger auf thierische als auf vegetabilische Materien aus. In verdünntem Zustande ist sie unwirksam, lässt man aber einen Tropfen einer solchen verdünnten Säure auf Leinen oder Baumwolle fallen und die Säure sich durch Verdampfung concentriren, so wird die angefeuchtete Stelle mürbe und zerfällt.

Die rohe Salzsäure des Handels wird jetzt gewöhnlich in grosser Menge als Nebenproduct bei der Sodafabrication gewonnen, indem zur Gewinnung des schwefelsauren Natrons Kochsalz mit Schwefelsäure in grossen eisernen Cylindern destillirt wird, welche durch Röhren mit einem Systeme von Woolf'schen Flaschen von Steingut, die Wasser enthalten, in Verbindung gesetzt werden. Diese rohe rauchende Säure ist gelb und verunreinigt durch Eisenchlorid, Chlor, Schwefelsäure und schweflige Säure, zuweilen auch durch arsenige Säure, Blei und Zinn. Herberger giebt an, auch Spuren von Jod gefunden zu haben. Dergleichen Verunreinigungen, die auch in dem officinellen Präparate vorkommen können, lassen sich durch Reagentien entdecken.

Digitized by Google

Eine gelbe Farbe der Säure kann zwar auch von organischen Substanzen, von Kork, Lutum u. dergl. herrühren, aber auch von Eisenchlorid. Zur Entdeckung des Eisens kann man sich hier nicht gut, wie überhaupt bei stark sauren Flüssigkeiten, des Blutlaugensalzes bedienen, weil das Reagens selbst allmählig zersetzt, aus dem Cyankalium durch Chlorwasserstoff Cyanwasserstoff gebildet und aus diesem der Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird, so dass durch das Cyan ein Theil des Eisencyanürs aus dem Kaliumeisencyanür in Cyanid verwandelt wird, wodurch Berlinerblau entsteht, welches sich nach einiger Zeit auf dem Boden ablagert. Man übersättigt also einen Theil der Säure mit Ammoniak, es scheidet dann in der Ruhe Eisenoxydhydrat in braunen Flocken aus, die nach dem Abgiessen der Flüssigkeit durch Schwefelammonium schwarz gefärbt werden, oder blauschwarz durch Galläpfelaufguss. Chlor, dadurch in die Säure gebracht, dass die zur Destillation angewandte Schwefelsäure Salpetersäure enthalten hatte, ertheilt der Säure die Eigenschaft, von Blattgold nach einigen Stunden so viel aufzulösen, dass durch Zinnsalzlösung eine rothe Färbung, Goldpurpur, hervorgebracht wird. Schwefelsäure wird durch Chlorbaryum als in Salpetersäure unlöslicher Schwerspath niedergeschlagen; waren beide Flüssigkeiten concentrirt, so entzieht die Säure dem Reagens das Lösungsmittel, welches zu Boden fällt, durch wenig Wasser aber wieder völlig klar aufgelöst wird. Schweflige Säure wird, wie bei der Essigsäure, durch Zinnsalz und etwas schwefelsaures Kupferoxyd erkannt an dem sich bildenden schwarzen Schwefelkupfer; oder man bringt in die gehörig verdünnte Salzsäure etwas reines Zink und leitet das sich entwickelnde Gas in eine Auflösung von Bleiessig, die etwa vorhandene schweflige Säure wird durch das Wasserstoffgas *in statu nascenti* in Wasser und Schwefelwasserstoffgas verwandelt, welches letztere den Bleiessig braun färbt. Es ist dies eine sehr empfindliche Prüfungsmethode. Selen, aus der Schwefelsäure in die Salzsäure übergegangen, setzt sich nach einigen Tagen als rothes Pulver ab. Chlorblei, dadurch in die Säure gebracht, dass in einigen Fabriken die Destillation in bleiernen Gefässen geschieht, setzt sich in der mit Wasser verdünnten Säure nach und nach in Krystallen ab und kann leicht als solches erkannt werden. Zinn wird durch Goldsolution erkannt. Arsen, von einer arsenikhaltigen Schwefelsäure herrührend, wird in der mit Wasser verdünnten Säure durch Schwefelwasserstoffgas als gelbes Schwefelarsen gefällt in dem MARSH'schen Apparate (s. *Arsenicum album*), in welchem man die zu prüfende Säure auf Zink wirken lässt, als Metallspiegel, und bei der Rectification über Kupferblech als weisser Niederschlag auf demselben erhalten, wobei nach REINSCH eine völlig arsenfreie Säure gewonnen wird, indem das Chlorarsen sein Chlor an das Kupfer abtritt und das Arsen sich mit dem Kupfer zu Weisskupfer verbindet, welche beide im Rückstande bleiben. Salpetrige Säure, welche in der Salzsäure enthalten ist, färbt die concentrirte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul braun.

Die Chlorwasserstoffsäure wird sowohl innerlich als äusserlich in der Medicin angewandt. In der analytischen Chemie ist sie ein unentbehrliches Reagens. Die käufliche Säure findet in Künsten und Gewerben häufige Anwendung. Durch die Verwandschaft des Chlors zum Eisen ist die Salzsäure sehr geeignet, Tintenflecke in Holz, Leinen u. s. w. zu vertilgen, nur muss die Säure nachher gut ausgewaschen werden.

Digitized by Google

Acidum hydrocyanatum. *Cyanwasserstoffsäure.*
(Acidum hydrocyanicum. Acidum borussicum. *Preussische Säure.*)

Nimm: In kleine Stücke zerbrochenes *gelbes Eisencyankalium eine halbe Unze und zwei Scrupel,*
destillirtes Wasser zwei Unzen,
höchstrectificirten Weingeist vier und eine halbe Unze,
rectificirte Schwefelsäure eine halbe Unze und zwei Scrupel.

Dann werden sie in eine Glasflasche, wie oben angegeben worden ist, die zwölf Unzen Wasser fassen kann, hineingeschüttet. An die Mündung werde mittelst Gummi elasticum eine gläserne Röhre angefügt, die 2 bis 3 Linien weit, 2 Fuss lang und in einem Winkel von ungefähr 45° gebogen ist, und deren anderes Ende in eine Vorlage, die *acht Unzen* Wasser fassen kann, eingesenkt und mittelst Blase angefügt wird. Dann werde die Flasche in ein mit Wasser angefülltes Gefäss hineingesetzt, welches über eine angezündete Spirituslampe gestellt wird, und nun geschehe die Destillation in dem kochenden Wasser, unter guter Abkühlung der Vorlage, so lange als ein Tropfen übergeht. Es müssen *fünf Unzen* übergehen, und wenn etwas am Gewichte fehlt, so werde es durch Hinzufügung von *destillirtem Wasser* vollgemacht.

Bewahre sie in Gefässen, die eine halbe Unze fassen und gut verschlossen werden, sehr vorsichtig auf.

Sie sei klar, farblos, von eigenthümlichem Geruche.

100 Theile dieser Säure geben 9,5 bis 10 Gran genau getrocknetes Cyansilber, welche zwei Granen wasserleerer Cyanwasserstoffsäure entsprechen.

Diesbach und Dippel entdeckten im Jahre 1704 zu Berlin das Berlinerblau, indem sie an dem mit thierischer Kohle durchgeglühten Kali die Eigenschaft bemerkten, mit Eisenauflösungen einen schönen blauen Niederschlag zu geben, welcher in Säuren unauflöslich und an Luft und Licht unveränderlich war. Das nach dem Orte der Entdeckung benannte Berlinerblau oder preussische Blau wurde bald an mehreren Orten fabrikmässig bereitet, und zwar anfänglich nur aus getrocknetem Blute, daher denn das damit geglühte Kali Blutlaugensalz genannt wurde. Macquer fand 1752 zuerst, dass die Alkalien das Berlinerblau zersetzen, und Bergman stellte das blaufärbende Princip unter die Säuren. Scheele war aber der Erste, der 1782 diesen Gegenstand einer wissenschaftlichen Untersuchung unterwarf, und zeigte, dass das blaufärbende Princip von flüchtiger Natur und destillirbar sei. Er erforschte zugleich die Zusammensetzung desselben und gab in Folge seiner Untersuchungen an, dass diese Säure keinen Sauerstoff enthalte, dass vielmehr ihre Bestandtheile Ammoniak, Luftsäure und Phlogiston seien. Berthollet bestätigte 1787 die Angabe Scheele's, dass diese Säure, welche in Deutschland Berlinerblausäure, in Frankreich *Acide prussique* genannt wurde, keinen Sauerstoff enthalte, fügte aber hinzu, dass sie aus Wasserstoff und Stickstoff fast in denselben Verhältnissen, in welchen beide das Ammoniak bilden, und aus Kohlenstoff bestehe. Proust und v. Ittner lehrten viele ihrer Verbindungen kennen. Ittner stellte zuerst 1809 die wasser-

Digitized by Google

freie Blausäure dar, die er aus Cyanquecksilber und Salzsäure entwickelte, doch hielt er ihren Dampf für ein permanentes Gas. GAY-LUSSAC erhielt sie zuerst 1811 in tropfbar flüssiger Form, bestimmte 1815 ihre Bestandtheile auch quantitativ und entdeckte das Cyan. Schon C. L. BERTHOLLET hatte beim Zusammenbringen von Chlor mit Blausäure die Bildung einer besondern Materie bemerkt, die er für oxydirte Blausäure hielt. GAY-LUSSAC zeigte später, dass dieses Chlorcyan sei.

Das Radical der Blausäure, der Blaustoff, das Cyan, wird nicht allein, wie oben erwähnt worden, bei dem Glühen thierischer stickstoffhaltiger Körper gebildet, sondern auch bei anderen Operationen, als beim Durchtreiben des Ammoniakgases durch in einer Porzellanröhre stark glühende Kohlen, bei der Behandlung organischer Stoffe mit Salpetersäure, bei angemessener Temperatur und Concentration. Es findet sich aber auch schon häufig gebildet im Pflanzenreiche, nämlich in den Pflanzentheilen einiger Arten von dem Geschlechte *Prunus* und *Amygdalus*, als in den Blättern des *Prunus Lauro-Cerasus, P. Padus, Amygdalus persica*, in den Kernen von *Amygdalus communis amara, persica, Prunus armeniaca, domestica, Cerasus*, in den Blüthen von *Prunus spinosa, P. Padus, Amygdalus persica*, in der Rinde von *Prunus Padus*, ja selbst in der Oberhaut der Aepfelkerne, nach GRASSMANN auch in der Wurzel von *Sorbus aucuparia*. Daher enthält auch das über jene Pflanzentheile abgezogene Wasser blausäurehaltiges flüchtiges Oel.

Wenn getrocknete thierische Substanzen mit kohlensaurem Kali und Eisen so lange geglüht werden, bis alle flüchtigen Theile verjagt sind und keine blaue Flamme mehr sichtbar ist, so bildet sich aus dem Kohlenstoffe und Stickstoffe der thierischen Substanzen Cyan, um mit dem Kalium aus dem kohlensauren Kali und dem Eisen zu Kaliumeisencyanür zusammenzutreten. (S. *Ferro-Kalium cyanatum flavum.*) Das auf diese Weise gebildete und an das Kalium gebundene Cyan kann nicht nur auf Eisen, wodurch Berlinerblau entsteht, sondern auch auf andere Metalle, Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Palladium, Kupfer, Zink; Kobalt, Nickel u. s. w. übertragen werden.

Wird Berlinerblau mit rothem Quecksilberoxyde in Berührung gebracht, so erfolgt unter Mitwirkung des Wassers und der Wärme eine gegenseitige Zersetzung, das Cyan aus dem Berlinerblau vereinigt sich mit dem Quecksilber zu einer in Wasser auflöslichen Verbindung, zu Cyan- oder Blaustoffquecksilber, wogegen der Sauerstoff von dem Quecksilberoxyde an das metallische Eisen tritt und dieses in unauflösliches Eisenoxyd umwandelt. Das in der Auflösung befindliche Cyanquecksilber kann durch Verdampfen in Krystallen dargestellt werden, kommt dann, als ein Haloidsalz, in seinen äussern Eigenschaften mit den Sauerstoffsalzen völlig überein und enthält dennoch keinen Sauerstoff. Wird nämlich Cyanquecksilber in einer kleinen Glasretorte über einer Spirituslampe erhitzt, so werden Cyan und Quecksilber eben so getrennt, wie Sauerstoff und Quecksilber getrennt werden, wenn rothes Quecksilberoxyd der Hitze ausgesetzt wird; das Quecksilber nimmt Metallform an und das Cyan geht als Gas weg und kann aufgefangen werden. Das Cyangas ist farblos, hat einen starken, durchdringenden, schwer zu beschreibenden Geruch, der einen eigenen, stechenden Reiz im vordern Theile der Nase und ein eigenes Gefühl in den Augen hervorbringt. Es gehört zu den coërcibeln Gasarten und wird bei einem Drucke von $3^2/_3$ — 4 Atmosphären zu einem farblosen Liquidum condensirt, welches sich noch bei — 44,4° R. flüssig erhält. Wasser nimmt davon $4^1/_2$ Mal und Alkohol 23 Mal sein Volumen auf. Es ist auch in Aether und Terpenthinöl auflöslich. Es kann entzündet werden und brennt dann mit bläulicher mit Purpurroth gemengter Flamme.

Digitized by Google

Das Cyangas besteht aus einem Volum gasförmigen Kohlenstoffs und einem Volum Stickstoffgas, zu einem Volum condensirt; erhält die stöchiometrische Zahl N C = C y = 327,276 und besteht dem Gewichte nach aus 53,85 Stickstoff und 46,15 Kohlenstoff.

Das Cyan ist demnach zwar ein Zusammengesetztes, es verhält sich aber in Rücksicht der Verbindungen, die es eingeht, wie ein elementarer Stoff, und schliesst sich an die sogenannten Salzbilder, also an Fluor, Chlor, Brom und Jod an. Es verbindet sich zwar nicht unmittelbar mit den meisten Metallen, weil seine Affinitäten nur schwach sind, aber einmal mit ihnen vereinigt ist die Verbindung ein Salz. Wird Kalium in Cyangas erhitzt, so entzündet es sich und brennt, und die Verbindung ist Cyankalium, gleichwie das Product der Verbrennung des Kaliums in Chlorgas Chlorkalium ist. Beides sind im Wasser lösliche Salze, und das Cyanquecksilber, welches zur Darstellung des Cyans angewendet wird, hat so viel Aehnlichkeit mit den Sauerstoffsalzen des Quecksilbers, dass man es lange Zeit auch für ein solches, nämlich für blausaures Quecksilberoxyd, gehalten hat. Diese Cyansalze verbinden sich meist mit einander zu Doppelsalzen, und vorzüglich hat das Eisencyanür die Eigenschaft, mit den Cyaniden der meisten bekannten Körper Verbindungen zu bilden, welche theils in Wasser auflöslich, theils in Wasser unauflöslich sind; dahin gehören das Kaliumeisencyanür (Cyaneisenkalium, blausaures Eisenkali, Blutlaugensalz), das Natriumeisencyanür (Cyaneisennatrium, blausaures Eisennatron), das Ammoniumeisencyanür (Cyaneisenammonium, blausaures Eisenammoniak) u. s. w.

Das Cyan verbindet sich ferner (ebenso wie das Chlor) mit Sauerstoff und mit Wasserstoff, und beide Verbindungen sind Säuren, nämlich mit dem ersteren bildet es Cyansäure, Knallsäure und Cyanursäure, und mit dem letzteren Cyanwasserstoffsäure, Blausäure; mit keinem von beiden kann es aber unmittelbar verbunden werden. Die Verbindungen des Cyans mit Sauerstoff erfolgen nur unter Mitwirkung von Basen. Mit dem Wasserstoffe verbindet sich das Cyan weder durch Druck noch durch den elektrischen Funken; werden aber Cyanmetalle mit einer Säure behandelt, so oxydirt sich das Metall auf Kosten des Wassers und das Cyan verbindet sich mit dem Wasserstoffe in dem Momente des Freiwerdens. Mit dem Schwefel verbindet sich das Cyan in mehreren Verhältnissen, und diese Verbindungen sind gleichfalls Salzbilder; die Verbindung des Schwefelcyans mit dem Wasserstoffe ist die Schwefelcyanwasserstoff- oder die Schwefelblausäure.

Die Blausäure ist also dem eben Vorgetragenen zufolge Cyanwasserstoffsäure, d. h. eine Verbindung des Cyans mit dem Wasserstoffe, welche sich wie eine Säure verhält. Die von Scheele befolgte Methode zur Darstellung derselben war nun folgende: 2 Theile recht fein zerriebenen Berlinerblaus werden mit 1 Th. rothen Quecksilberoxyds in 6 Th. Wasser in einem gläsernen Kölbchen unter stetem Umrühren so lange gekocht, bis die Mischung farblos ist. Das Quecksilber verbindet sich hierbei mit dem Cyan aus dem Berlinerblau zu dem im Wasser auflöslichen Cyanquecksilber, wogegen der Sauerstoff aus dem Quecksilberoxyde das Eisen in unauflösliches Eisenoxyd verwandelt. Die Auflösung, die einen metallischen Geschmack hat, wird abgeseiht, das Unaufgelöste mit 2 Th. kochendem Wasser ausgewaschen und ausgedrückt. Die erhaltene, das Cyanquecksilber aufgelöst enthaltende Flüssigkeit wird hierauf mit 1 ½ Th. Eisenfeilspäne und ⅔ Schwefelsäure gemengt und das Gemenge so lange umgeschüttelt, bis das Quecksilber sich ausscheidet. Damit hier die Schwefelsäure ihre Verwandschaft zu dem Eisenoxydul befriedigen könne, wird ein Theil Wasser zerlegt, dessen Sauerstoff die Eisenfeilspäne oxydulirt, dessen Wasserstoff hier aber nicht entweicht, wie sonst geschieht, wenn verdünnte Schwefelsäure mit Eisen in

Digitized by Google

Berührung kommt, sondern wegen näherer Verwandschaft zum Cyan das Cyanquecksilber zerlegt, das Quecksilber in metallischer Gestalt ausscheidet und sich mit dem Cyan zu Blausäure verbindet, welche durch Destillation aus der abgegossenen Flüssigkeit bei gelinder Wärme abgeschieden, bis ein Viertel übergegangen ist und von der etwa mit übergegangenen Schwefelsäure durch Rectification über kohlensaurem Kalk befreit wird.

Vauquelin gab Anleitung, die Blausäure aus dem Cyanquecksilber dadurch zu bereiten, dass man in eine gesättigte Auflösung des Cyanquecksilbers so lange Schwefelwasserstoffgas leitet, bis alles Quecksilber gefällt ist; hierauf schafft man den Ueberschuss an Schwefelwasserstoff mit etwas kohlensaurem Bleioxyd weg, klärt ab und giesst die Säure in mehrere Fläschchen.

Da nach diesen Methoden immer eine sehr wasserhaltige Blausäure erhalten wird, so schrieb Gay-Lussac zur Darstellung einer wasserfreien Blausäure vor, die aus überschüssigem Cyanquecksilber durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure entwickelte Cyanwasserstoffsäure durch eine lange, mit Chlorcalcium und Marmor angefüllte Röhre zu treiben, und die wasserleere Säure in einem künstlich erkälteten Kolben zu verdichten. Vauquelin füllte eine Glasröhre mit trocknem Cyanquecksilber und leitete Schwefelwasserstoffgas darüber, wodurch Schwefelquecksilber und Cyanwasserstoffsäure gebildet wurden, welche durch Umgeben der Röhre mit warmem Wasser in eine erkältete Vorlage abdestillirt werden konnte. Am vortheilhaftesten ist aber die von Gautier angegebene und von Wöhler (Handwörterbuch der Chemie II, 406) verbesserte Bereitungsweise. Man bereitet sich Cyankalium durch Schmelzen von entwässertem Kaliumeisencyanür oder besser durch Zusammenschmelzen von 8 Th. dieses Salzes mit 3 Th. reinem kohlehaltigem kohlensaurem Kali (geglühtem Weinstein) und 1 Th. feinem Kohlenpulver in einem bedeckten Tiegel, pulvert die Masse noch warm, und übergiesst sie in einem verschliessbaren, ganz anzufüllenden Gefässe mit etwa ihrer sechsfachen Gewichtsmenge Wasser. Nachdem sich das Cyankalium aufgelöst und das metallische Eisen abgesetzt hat, giesst man die Lösung in eine Tubulatretorte, deren Hals durch eine Glasröhre mit einem zweischenkligen Rohre, von dem jeder Schenkel ungefähr 18 Zoll lang und $\frac{1}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ Zoll weit ist, verbunden ist. Das Rohr ist mit kleinen Stückchen geschmolzenen Chlorcalciums gefüllt, und nur der erste Schenkel enthält obenauf bis zur Höhe von $\frac{1}{3}$ kleine Stückchen von dem obigen schwarzen Cyankalium. Das Rohr befindet sich in einem hohen cylindrischen Gefässe, welches mit eiskaltem Wasser gefüllt ist. Der zweite Schenkel des Rohrs ist mit einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre verbunden, deren absteigendes Ende in eine hohe und schmale Flasche reicht, die zur Aufnahme der Blausäure bestimmt und mit Eis oder Schnee, am besten aber mit einem Gemenge von Schnee und Kochsalz umgeben ist. In die Retorte wird dann durch den im Tubulus angebrachten Trichter nach und nach in kleinen Antheilen ein erkaltetes Gemisch von gleichen Antheilen Schwefelsäure und Wasser gegossen. Auf 2 Th. geschmolzener Cyankaliummasse nimmt man 1 Th. concentrirte Schwefelsäure. Die Masse in der Retorte erhitzt sich dabei so, dass sie von selbst ins Sieden geräth, daher man nur in längeren Zwischenräumen die Säure eingiessen darf, und zwar mit der Vorsicht, dass man nicht Luft mit eingiesst. Wenn alle Säure eingegossen ist und die Flüssigkeit nicht mehr von selbst siedet, so wird mittelst eines Hebers das kalte Wasser aus dem Cylinder, in welchem das zweischenklige Rohr eingesenkt ist, entfernt und mit Wasser von 24 bis 28° R. angefüllt. Hierdurch wird die in dem Chlorcalcium anfänglich verdichtete Säure verflüchtigt und in die zu ihrer Aufnahme bestimmte Flasche getrieben.

Die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure ist eine farblose, sehr flüchtige, tropf-

Digitized by Google

bare Flüssigkeit, von einem starken, dem der bittern Mandeln ähnlichen Geruche, schmeckt anfangs kühlend, dann brennend, und erregt hinterher im Schlunde einen starken Geschmack nach bittern Mandeln und ein unangenehmes Gefühl. Ihr spec. Gew. ist bei + 18° C. = 14,4° R. 0,6969. Bei 26,5° C. = 21,2° R. kocht sie. Bei — 15° C. = 12° R. wird sie fest und krystallinisch. An der Luft verdunstet sie mit solcher Schnelligkeit, dass sie selbst bei + 20° C. = 16° R. eine Kälte hervorbringt, welche hinreichend ist, ihr feste Gestalt zu geben. Sie ist in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich. Sie röthet das Lackmuspapier schwach. Die wasserfreie Blausäure ist an der Luft entzündlich, sie verbrennt mit rothen und gelben Flammen zu Kohlensäure, Wasser- und Stickgas. Dieselben Producte bilden sich mit Explosion, wenn man in ein Gemisch von Cyanwasserstoffdampf und Sauerstoffgas einen elektrischen Funken gehen lässt. Sie ist sowohl in Gasgestalt als innerlich genommen eins der heftigsten Gifte, mit welchem man mit der grössten Vorsicht umgehen muss.

Wird die Blausäure der Wirkung der galvanischen Säule ausgesetzt, so entwickelt sich das Wasserstoffgas am negativen Pole; das Cyan wird nach Davy am positiven Pole von dem Platin gebunden zu Cyanplatin. Demzufolge ist der Wasserstoff der positive, das Cyan der negative Bestandtheil der Cyanwasserstoffsäure; es ist also hiernach in der Cyanwasserstoffsäure nicht der Wasserstoff, sondern das Cyan als das säuernde Princip anzusehen. Die Blausäure wird nicht nur durch viele andere Stoffe, sondern auch von selbst zersetzt, wenn sie auch in vollkommen verschlossenen Gefässen, selbst durchaus vor dem Zutritte der Luft geschützt, z. B. in dem leeren Raume des Barometers, aufbewahrt wird. Die Zerlegung beginnt ziemlich schnell. Gay-Lussac führt an, dass sie zuweilen schon in Zeit von einer Stunde vor sich gehe, dass er sie zuweilen aber auch 14 Tage lang ohne eine Spur von Zersetzung habe aufbewahren können. Die Ursache dieses ungleichen Verhaltens ist unbekannt. Sie fängt damit an, dass sie eine röthlichbraune Farbe annimmt, die nach und nach dunkler wird, und dann setzt sie in Kurzem eine kohlenartige Masse ab, welche sowohl Wasser als Säuren stark färbt und nach Ammoniak riecht. Wenn die Flasche nicht gut verkorkt ist, so bleibt bald nur eine kohlenartige Masse zurück, welche dem Wasser keine Farbe mehr giebt, die aber eine eigene Verbindung von Kohlenstoff und Stickstoff in fester Gestalt ist. Die Säure wird dabei in Cyanammonium, welches verdunstet, bei Gegenwart von Wasser in ameisensaures Ammoniak und in den erwähnten kohlenartigen Körper zerlegt. Das Licht befördert die Zersetzung der Blausäure auf eine auffallende Weise.

Die Cyanwasserstoffsäure ist $\ddot{H} + C^2N = \ddot{H}Cy = 339{,}76$ und besteht aus 44,220 Kohlenstoff, 52,107 Stickstoff, oder aus 96,327 Cyan und 3,673 Wasserstoff.

Die Alkalien werden von der Cyanwasserstoffsäure reducirt, und ihr metallisches Radical verbindet sich mit dem Cyan. Diese Verbindungen reagiren und schmecken alkalisch und auch nach Cyanwasserstoffsäure, und wenn das Radical Gelegenheit findet, sich auf Kosten der Luft oder durch Einwirkung auch der schwächsten Säuren auf Kosten des Wassers zu oxydiren, so werden diese Verbindungen auf mancherlei Weise zersetzt. Tritt jedoch zu diesen Verbindungen Eisen hinzu, so erhalten sie, d. h. die jetzt gebildeten Cyandoppelsalze, eine grosse Beständigkeit, so dass z. B. das Cyankalium leicht zersetzt wird, das Kaliumeisencyanür aber sehr beständig ist.

Da mehrere blausäurehaltige Substanzen als Heilmittel gebraucht werden, so hat man auch die Anwendung der reinen Blausäure in der Heilkunst versucht, die jedoch ihrer im höchsten Grade giftigen Eigenschaften wegen nur im verdünnten Zustande hierzu tauglich ist, und es wurde bald als das zweckmässigste

Digitized by Google

Mittel erkannt, die Blausäure aus dem Blutlaugensalze, dem blausauren Eisenkali, Kaliumeisencyanür zu gewinnen. Als Auflösungsmittel wurde von Einigen, wie von Giese, das Wasser, von Andern, wie von v. Ittner, der Weingeist vorgeschlagen, weil er fand, dass die in Alkohol aufgelöste Blausäure nicht so leicht dem Verderben ausgesetzt sei. Aus dem Blutlaugensalze wurde die Blausäure durch Schwefelsäure entwickelt, da aber hierdurch häufig das Destillat mit Schwefelsäure verunreinigt sich zeigte und also über Kreide rectificirt werden musste, wodurch die Stärke der Säure ungewiss wird, so schlug Schrader die nicht flüchtige Phosphorsäure vor, welche auch von der vorigen Pharmakopöe vorgeschrieben wurde. Geiger und Hesse (Annal. d. Pharm. 1832. S. 348) haben jedoch gezeigt, dass bei vorsichtiger Regulirung der Temperatur eine reine und haltbare Blausäure auch vermittelst der Schwefelsäure erhalten werde, wenn diese Säure in dem Verhältnisse von 3 oder wenigstens von 2 zu 4 Blutlaugensalz angewandt wird. Wirkt zu starkes Feuer, so bilden sich bei hinreichender Schwefelsäure, vorzüglich gegen Ende der Destillation, andere Producte, wie Ameisensäure und kohlensaures Ammoniak, und wahrscheinlich scheidet sich auch Cyan aus, unter gleichzeitiger Entwickelung von schwefliger Säure. Wackenroder (Pharm. Centr. Bl. 1842. S. 448 u. 482) erklärte sich deswegen gegen die Anwendung der Phosphorsäure, weil sie gerade dadurch, dass sie eine ameisensäurefreie Blausäure hervorbringt, ein Präparat liefert, welches nicht aufbewahrt werden kann, wogegen die mit Schwefelsäure bereitete Blausäure durch ihren auch noch so unbedeutenden Gehalt an Ameisensäure zu einem haltbaren Präparate wird. Auch unsere Pharmakopöe ist von der Phosphorsäure abgegangen und hat wieder die Anwendung der Schwefelsäure vorgeschrieben. Als Destillations-Apparat war von der vorigen Pharmakopöe ein mit einem Helme versehener Kolben angegeben, jetzt soll an die Oeffnung der gläsernen Flasche, wie bei *Acidum hydrochloratum*, mittelst Caoutchouc eine 2 Fuss lange, im Winkel von ungefähr 45° gebogene Röhre angefügt werden, durch welche die Destillationsproducte, aus Cyanwasserstoffsäure, Weingeist und Wasser bestehend, in die gut abzukühlende Vorlage geführt werden sollen, was hier etwas schwieriger geschehen wird, als bei *Acidum hydrochloratum*, wo allein ein gasförmiger Körper übergehen soll. Dass hier, wo zugleich Weingeist und Wasser mitübergehen sollen, die Anwendung eines Helmes nachtheilig sein könne, ist wenigstens nicht abzusehen. Auch wird Caoutchouc durch heisse Weingeistdämpfe allmählig erweicht. Die Destillation soll dann aus dem Wasserbade geschehen, wobei die destillirende Masse nicht voll eine Temperatur von 100° C. = 80° R. annehmen kann. Früher nahm man die Destillation gewöhnlich im Sandbade vor, und Thaulow (Pharm. Centr. Bl. 1844. 257) giebt in dieser Hinsicht an, dass erst bei 103,75 bis 105° C. = 83 bis 84° R., nachdem die Flüssigkeit ins Kochen gekommen ist, die Blausäureentwickelung beginne. Auch Wackenroder erhitzt das Sandbad durch eine untergesetzte Oellampe. Nach Thaulow liegt die Hauptursache der mangelnden Constanz im Gehalte des Destillats an Blausäure in der langsamen Destillation, wodurch die Zersetzung der Cyanwasserstoffsäure befördert wird, indem bei Einwirkung einer starken Säure, wie es die Schwefelsäure ist, aus der Cyanwasserstoffsäure unter Aufnahme der Elemente des Wassers Ammoniak, oder richtiger Ammoniumoxyd und Ameisensäure sich bilden, von denen das erstere grösstentheils sich mit der Schwefelsäure verbindet, die Ameisensäure aber mit der unzersetzten Cyanwasserstoffsäure überdestillirt. Aus 1 At. Cyanwasserstoff, C^2NH, und 1 At. Wasser, $_1HO$, entstehen: NH^4O und C^2HO^3, d. h. 1 At. Ammoniumoxyd und 1 At. Ameisensäure. Bei rascher Destillation erhält man nach Thaulow stets das Maximum an Blausäure. Diese ist sämmtlich überdestillirt, noch ehe der Inhalt in der Retorte dick wird.

Digitized by Google

Zur Zersetzung des Cyaneisenkaliums schreibt unsere Pharmakopöe eine gleiche Gewichtsmenge rectificirter Schwefelsäure vor. Das Cyaneisenkalium ist ein Doppelsalz, welches aus 2 At. Cyankalium und 1 At. Cyaneisen besteht, $_2K\,Cy + Fe\,Cy$, mithin 3 At. von Metallen enthält, die durch Aufnahme von Sauerstoff zu Basen, nämlich zu 2 At. Kali und 1 At. Eisenoxydul, werden können. Da aber, wovon weiter unten, das Cyaneisen in diesem Doppelsalze durch Schwefelsäure nicht zersetzt wird, ja selbst ein Theil des Cyankaliums unzersetzt bei dem Cyaneisen bleibt, so würden 2 At. Schwefelsäurehydrat mehr als hinreichend sein. Das Kali ist aber ebenso wie das Natron, ja wohl noch mehr als dieses, geneigt, 2 At. Schwefelsäure zu binden und sich mit denselben zu dem analogen Salze $\dot{K}\ddot{\dot{S}} + \dot{H}\ddot{\dot{S}}$ zu vereinigen, so dass es räthlich ist, die 2 At. Schwefelsäurehydrat zu verdoppeln. 1 At. Cyaneisenkalium wiegt 2642, 1 At. Schwefelsäurehydrat aber 613. Von letzterem ist die 4fache Gewichtsmenge, also 2452, anzuwenden, so dass die von der Pharmakopöe vorgeschriebene gleiche Gewichtsmenge mehr als hinreichend ist, wenn auch die rectificirte Schwefelsäure stets etwas mehr Wasser enthält, als zu ihrem Bestehen nöthig ist, und zwar um so mehr, als, wie bereits erwähnt, nicht die ganze Menge des Cyankaliums zersetzt werden kann. Doch ist der Ueberschuss an Schwefelsäure nicht nachtheilig, und ist, wie Thaulow gefunden hat, die Menge der Schwefelsäure auf das Resultat der Destillation ganz ohne Einfluss, wenn sie nur nicht weniger beträgt als $^3/_4$ Aequivalent auf jedes Aeq. Cyankalium.

Die Schwefelsäure soll mit 2 Unzen destillirtem Wasser und 4½ Unze höchstrectificirtem Weingeist verdünnt und dann 5 Unzen Flüssigkeit durch Destillation abgezogen werden, so dass das Destillat eine stark weingeisthaltende Flüssigkeit ist, weil erfahrungsgemäss in einer solchen die Cyanwasserstoffsäure viel besser der freiwilligen Zersetzung widersteht als in einer wässrigen Flüssigkeit, und sich daher längere Zeit aufbewahren lässt.

Die Cyanwasserstoffsäure, welche als Product der Destillation erhalten wird, ist nicht als solche in dem angewandten Cyaneisenkalium enthalten, sodern wird durch die wasserhaltige Schwefelsäure daraus entwickelt. Dies könnte in der ganzen Masse des Salzes auf die Weise erfolgen, dass sowohl das mit dem Cyan verbundene Kalium, als das Eisen den Sauerstoff des Wassers aufnehmen, um als Kali und Eisenoxydul sich mit der Schwefelsäure zu Salzen zu vereinigen, die bei der Destillation im Rückstande bleiben, wobei gleichzeitig das Cyan aus beiden Verbindungen mit dem Wasserstoffe des Wassers als flüchtige Cyanwasserstoffsäure überdestillirte. Aus $_2K\,Cy + Fe\,Cy + {}_3\dot{H}\ddot{\dot{S}}$ könnten entstehen: $_2\dot{K}\ddot{\dot{S}} + \dot{F}e\ddot{\dot{S}} + {}_3H\,Cy$. Indessen wird, wie bereis angeführt worden ist, das Cyaneisen aus dem Salze gar nicht durch die Schwefelsäure zersetzt, und es bleibt selbst ¼ von dem Cyankalium in dem Cyaneisen in chemischer Verbindung und dadurch gegen die zersetzende Einwirkung der Schwefelsäure geschützt zurück. Wenn das kalte Gemisch aus Blutlaugensalz und Schwefelsäure allmählig erhitzt wird, so scheidet sich bei 48° R., noch ehe also die Destillation der Blausäure beginnt, ein grüner pulverförmiger Körper ab, der bei Anwendung der Schwefelsäure in grösserer oder geringerer Menge nach Thaulow von gleicher Beschaffenheit ist. Die Farbe desselben ist grün von Anfang bis zu Ende, wenn das Sediment gleich nach beendigter Destillation ausgewaschen wird, wie Scheel'sches Grün. Bleibt aber der Rückstand mit der sauren Flüssigkeit einige Zeit lang in Berührung, so geht die Farbe mit vielen Nüancirungen bis zum vollkommnen Berlinerblau über. Absorption von Sauerstoff ist nicht die Ursache, denn wenn das ausgewaschene trockne Sediment wieder mit Wasser angerührt und einige Tage lang an offener Luft hingestellt wird, so

Digitized by Google

bleibt die grüne Farbe unverändert; auch etwas aufgelöstes Cyankalium bringt darin keine Veränderung hervor, die aber sogleich eintritt, wenn etwas verdünnte Schwefelsäure zugemischt wird, selbst bei Ausschluss der Luft. Eine befriedigende Erklärung dieser Erscheinung hat THAULOW nicht finden können. Die grüne Farbe des Eisencyanürs scheint durch chemisch gebundenes Wasser bedingt zu sein, denn das völlig trockne Pulver giebt in steigender Temperatur langsam erhitzt Wasser aus und nimmt ein helles graulich gelbes Aussehen an. Das Wasser beträgt beinahe so viel, dass dessen Wasserstoff mit dem Cyan Cyanwasserstoffsäure bilden könnte. Auch die blaue Farbe des trocknen Berlinerblaus scheint durch chemisch gebundenes Wasser bedingt zu sein, ähnlich wie beim Kupferoxydhydrat, denn auch die Farbe des Berlinerblaus geht beim Erhitzen unter Verlust von Wasser in Blaugrün über. Das grüne Sediment ist aber nicht reines Eisencyanür, sondern es enthält, wie WACKENRODER gefunden und THAULOW bestätigt hat, Cyankalium, denn durch Hitze zerstört lässt es Kali erkennen. Nach THAULOW's Versuchen bleibt ¼ Cyankalium beim Cyaneisen unzersetzt zurück, und nur ¾ des Cyankaliums geben ihr Cyan zur Bildung der Cyanwasserstoffsäure ab. Von den zu dem jedesmaligen Versuche angewandten 54 Gran Blutlaugensalz wurden im Durchschnitte 9,54 Gran Cyanwasserstoffsäure erhalten, entsprechend 9,43 Gran Cyan. 54 Gran Blutlaugensalz enthalten aber auf 18,926 Gran Kalium 12,696 Gran Cyan, wovon ¾ beträgt 9,522 Gran. Hiermit stimmen auch die Forderungen unserer Pharmakopöe überein. Da in 100 Th. Blutlaugensalz 37,4 Th. Cyan enthalten sind, so müssten aus den vorgeschriebenen ½ Unze und 2 Scrupel = 280 Gran Salz 105,7 Cyan in dem Destillate enthalten sein. Es wird aber das Cyaneisen in dem Blutlaugensalze nicht zersetzt, sondern nur das Cyankalium. 100 Th. Cyankalium enthalten aber 24,93 Cyan, wonach in dem in 280 Gran Blutlaugensalz enthaltenen Cyankalium 68,8 Gran Cyan gebunden sind, welche sich in dem Destillationsproducte finden müssten. Das Destillationsproduct aus 280 Gran Blutlaugensalz soll 5 Unzen wiegen, und jede 100 Gran sollen 2 Gran wasserleerer Cyanwasserstoffsäure enthalten, was auf 5 Unzen, = 2400 Gran, 48 Gran ausmacht = 46,33 Cyan. In 280 Gran Blutlaugensalz sind aber 68,8 Gran Cyan enthalten, wovon ¾ betragen 54,6 Gran Cyan, so dass 5,27 Gran auf Verlust durch Zersetzung u. s. w. gerechnet sind. Wenn nichts verloren ginge, so müssten 100 Th. des gewonnenen Destillats 2,23 Gran wasserleerer Blausäure enthalten.

Die officinelle Cyanwasserstoffsäure hat den Namen *Acidum hydrocyanatum* erhalten, was geblaustofftes Wasser bedeutet, also nicht geeignet ist, Kenntniss von der wirklichen Zusammensetzung der Säure zu geben, wogegen der analog dem *Acidum chlorhydrogenatum* gebildete Name *Acidum cyanhydrogenatum* die Bestandtheile und zugleich anzeigen würde, dass das mit dem Wasserstoffe verbundene Element, das Cyan, der vorwaltende Bestandtheil ist, durch den die Eigenschaften der Säure vorzugsweise bedingt werden.

Die officinelle Blausäure ist eine klare, farblose, stark nach bittern Mandeln und nach Weingeist riechende, höchst giftige Flüssigkeit, die sich in der Wärme leicht und vollständig verflüchtigt. Sie muss in kleinen Gläsern von höchstens ½ Unze Inhalt, vor Luft und Licht sorgfältig geschützt, an einem kühlen Orte mit grosser Vorsicht aufbewahrt werden. Bei dem öfteren Oeffnen der Flasche zum Gebrauche in sehr kleinen Antheilen wird die Blausäure jedesmal mit neuen Quantitäten Luft in Berührung gebracht und ihre Zersetzung dadurch befördert. Um die Säure gegen das Licht zu schützen, ist es zweckmässig, dieselbe in schwarzen Gläschen aufzubewahren. Verunreinigt könnte die Säure sein durch Schwefelsäure, die durch salpetersauren Baryt gefällt wird, und durch die Bestandtheile des Salzes, welche beim Verdampfen der Säure in gelinder Wärme

Digitized by Google

zurückbleiben. Salzsäure könnte in dieselbe gekommen sein, wenn das angewandte Blutlaugensalz Chlorkalium enthielt. Uebersättigt man die Blausäure mit Ammoniak und dampft in gelinder Wärme ab, so geht das sehr flüchtige Cyanammonium mit den Wasserdämpfen davon, und das erst bei höheren Temperaturgraden flüchtige Chlorammonium bleibt im Rückstande. Ameisensäure, deren Bildung nicht wohl vermieden werden kann und deren Gegenwart in geringer Menge keinesweges nachtheilig ist, giebt sich durch ihre reducirenden Wirkungen zu erkennen, wozu man sich des Quecksilberoxydes bedient, welches dadurch zu metallischem Quecksilber reducirt wird. Ammoniak, als Cyanammonium, entweder schon bei der Destillation in geringer Menge mitübergegangen, oder später durch Zersetzung der Säure entstanden, neben ameisensaurem Ammoniak, wird erkannt, wenn man die Säure mit salpetersaurem Silberoxyd fällt, wobei salpetersaures Ammoniak in der Flüssigkeit bleibt, aus der man das überschüssig zugesetzte Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure ausfällt, vom Chlorsilber abfiltrirt und die Flüssigkeit in gelinder Wärme abdampft; die Säuren und das Wasser gehen fort und das Ammoniak bleibt im Rückstande.

Wichtig ist es bei einem solchen energischen Arzneimittel, welches daher nur in ganz kleinen Gaben verordnet werden kann, dass es die geforderte Stärke besitze. Um nun die Säure hierauf zu prüfen, wählte man früher gewöhnlich die Methode, welche auch noch die vorige Pharmakopöe aufgenommen hatte, mit dem Cyan Berlinerblau zu bilden und das Gewicht desselben zu bestimmen. Hierzu muss die Säure mit ein wenig Aetzkaliflüssigkeit vermischt werden, so dass dieses etwas vorwaltet, um das Cyan an das Kalium zu binden, dessen Sauerstoff mit dem Wasserstoffe der Säure sich zu Wasser vereinigt. Wird dann eine an der Luft gestandene Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls, in der sich also etwas schwefelsaures Eisenoxyd gebildet hat, hinzugesetzt, so wird das Kalium beiden Oxyden den Sauerstoff entziehen, um als stärkere Base die Schwefelsäure aufzunehmen, wogegen das Cyan sich mit dem Eisen, und zwar in den zum Theil dem Eisenoxydul, zum Theil dem Eisenoxyd entsprechenden Verhältnissen verbindet, so dass nun eine Verbindung von Eisencyanür und Eisencyanid als Berlinerblau zu Boden fällt. Da aber Aetzkali im Ueberschusse zugesetzt worden war, so wird durch dieses freie Kali gleichzeitig auch Eisenoxyduloxyd von grüner Farbe ausgeschieden, welches sich dem erzeugten Berlinerblau beimischt und daher durch zugesetzte Salzsäure entfernt werden muss, worin das Berlinerblau unlöslich ist. Das erzeugte Berlinerblau aus 100 Gran Säure sollte 4 Gran wiegen, welche 2,25 Gran Cyan entsprechen. Indessen gewährt diese Methode keine genauen Resultate. Dasselbe gilt auch von der Methode, die Blausäure mit einer gewogenen Menge Quecksilberoxyd zu schütteln, und, indem das Unaufgelöstgebliebene dem Gewichte nach bestimmt wird, aus dem Aufgelösten die Menge des Cyans zu berechnen. Quecksilberoxyd und Cyanwasserstoff bilden nämlich Wasser und Cyanquecksilber, welches als ein leicht lösliches Salz in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Da das Quecksilberoxyd durch die beigemischte Ameisensäure zu Metall reducirt wird, welches dem unzersetzt gebliebenen Quecksilberoxyde beigemischt bleibt, so kann das Resultat von dieser Prüfungsmethode kein genaues sein. Das einzig richtige Verfahren ist das zuerst von Grotthus vorgeschlagene, nämlich das Cyan an Silber zu binden und aus dem Gewichte des Cyansilbers die Menge des Cyans zu berechnen. Bei der reinen Blausäure ist es hinreichend, eine genau abgewogene Menge derselben mit destillirtem Wasser zu verdünnen, eine Auflösung des neutralen salpetersauren Silberoxyds in geringem Ueberschusse hinzuzusetzen, das niedergefallene Cyansilber auf einem gewogenen oder tarirten Filtrum zu sammeln, auszuwaschen und scharf zu trocknen. Das gewogene Filtrum muss vorher bei dem-

Digitized by Google

selben Temperaturgrade anhaltend getrocknet worden sein, bei welchem nachher der auf demselben gesammelte Niederschlag getrocknet werden soll. Da dieses ohne Trocknenapparat nicht gut auszuführen ist, so kann man das Filtrum durch ein Gegenfiltrum tariren, welche beide beim Trocknen des Niederschlages derselben Temperatur ausgesetzt werden, und eine möglichst genaue Gewichtsbestimmung des gesammelten Niederschlages gestatten. Damit durch die im Papiere enthaltenen auflöslichen Substanzen kein Gewichtsunterschied herbeigeführt werde, steckt man das Gegenfiltrum zusammengefaltet neben das zur Aufnahme des Niederschlages bestimmte Filtrum, so dass beide Filtra auf gleiche Weise ausgewaschen werden. 100 Gran der officinellen Blausäure sollen 9,5 bis 10 Gran gut getrocknetes Cyansilber geben. 100 Gran Cyansilber enthalten 19,6 Gran Cyan, wonach also 10 Gran Salz 1,96 Gran Cyan enthalten, was genau 2 Gran Cyanwasserstoff entspricht. Bei Flüssigkeiten, welche zugleich organische Substanzen, wie flüchtiges Oel, enthalten, also bei Bittermandelwasser u. s. w., findet die salpetersaure Silbersolution, wie zuerst Schrader beobachtete, keine Anwendung, weil hier nur eine ganz unvollständige Fällung entsteht, sondern es muss, nach Düflos's Vorgange, eine Auflösung des salpetersauren Silberoxyds in Ammoniak zugemischt und dann durch Salpetersäure das Cyansilber daraus gefällt werden.

Die Cyanwasserstoffsäure ist selbst in kleinen Gaben ein höchst gefährliches, schnell tödtendes Gift; sie erfordert also grosse Vorsicht bei der Aufbewahrung, wie bei der medicinischen Anwendung. Als Gegenmittel hat man zwar verdünnte Aetzammoniakflüssigkeit empfohlen, indessen erfolgt gewöhnlich der Tod so schnell, dass jedes Gegenmittel zu spät kommen würde.

Bei einer Vergiftung durch Blausäure zeigt das Blut des todten Körpers eine auffallend dunkle Farbe, und bei der Section der Leiche ist der Geruch nach Blausäure mehr oder weniger deutlich zu erkennen. An dem Körper erscheinen schon einige Stunden nach dem Tode blaurothe Flecke an dem Rücken, den Schenkeln und an verschiedenen Theilen des Körpers, die bald grösser und stärker werden; die Nägel färben sich blau und der Körper geht bald in Fäulniss über. Um die Blausäure in solchen Fällen nachzuweisen, werden die Magencontenta, der Inhalt der dünnen Gedärme und wo sonst der Geruch Blausäure ankündigt, gesammelt, mit einem Zusatze von Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure, um das Cyan aus den etwa eingegangenen salzigen Verbindungen, z. B. mit Ammonium, zu trennen, der Destillation unterworfen und die Vorlage kühl gehalten. Ein Blausäuregehalt des Destillats wird sich schon mehr oder weniger deutlich durch den Geruch zu erkennen geben; um dieselbe aber mit Sicherheit nachzuweisen, setzt man ein Paar Tropfen Aetzkaliflüssigkeit bis zur alkalischen Reaction hinzu, hierauf eine an der Luft gestandene Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, entfernt das durch das überschüssige Aetzkali gefällte Eisenoxyduloxyd durch im Ueberschusse zugefügte Salzsäure und sammelt das in der Ruhe am Boden sich absetzende Berlinerblau auf einem Filtrum, wodurch dann ein vollständiger Beweis von der Gegenwart der Blausäure gegeben ist. Das mit Aetzkali versetzte Destillat mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zu fällen, wie Lassaigne vorgeschlagen hat, ist weniger zu empfehlen. Der Niederschlag, der, wenn Blausäure vorhanden war, durch die zugetröpfelte Salzsäure nicht aufgelöst wird, ist Kupfercyanur, welches aber, als von weisser Farbe, nichts so entschieden Charakteristisches darbietet, wie es das Eisencyanürcyanid, das Berlinerblau, thut. Salpetersaures Silberoxyd eignet sich gleichfalls nicht zur Anwendung, weil das Destillat Chlorwasserstoffsäure enthalten kann. Durch das oben angegebene Verfahren konnte aus einer Leiche noch 12 Tage nach dem Tode die Blausäure nachgewiesen werden.

Digitized by Google

Acidum nitricum. *Salpetersäure.*
(Spiritus nitri acidus.)

Nimm: Gepulvertes *gereinigtes salpetersaures Kali acht Pfund.*
Schütte sie in eine gläserne Retorte und giesse auf
Rohe Schwefelsäure acht Pfund,
so dass die Retorte bis zur Hälfte angefüllt sei.

Die Destillation geschehe bei zuerst gelinderer, gegen das Ende allmählig verstärkter Hitze, bis der Rückstand ruhig fliesst. In die überdestillirte Säure tröpfle salpetersaure Silberauflösung hinein so lange als sie davon trübe wird Sie werde einige Tage hindurch bei Seite gestellt. Die klare decantirte (abgegossene) Flüssigkeit rectificire durch bis fast zur Trockne gehende Destillation und verdünne sie mit *destillirtem Wasser,* bis ihr spec. Gew. ist = 1,200.

Bewahre sie in mit Glasstöpseln verschlossenen Gefässen.

Sie sei klar, völlig farblos und frei von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure.

Sie enthält in 100 Theilen 27,6 Theile wasserleerer Säure.

Acidum nitricum crudum. *Rohe Salpetersäure.*
(Spiritus nitri. Aqua fortis. *Scheidewasser.*)

Eine farblose oder gelbliche, ätzende Flüssigkeit, in der Wärme völlig flüchtig, ein wenig rauchend, ausser Salpetersäure bisweilen salpetrige Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, seltener auch Schwefelsäure enthaltend. Spec. Gew. = 1,250 bis 1,260. Wird in chemischen Fabriken aus salpetersaurem Kali oder Natron durch zugesetzte Schwefelsäure bereitet.

Acidum nitricum fumans. *Rauchende Salpetersäure.*
(Spiritus nitri fumans. Acidum nitroso-nitricum. *Salpetrige Salpetersäure.*)

Nimm: Gepulvertes *gereinigtes salpetersaures Kali vier Pfund.*
Schütte sie in eine gläserne Retorte und giesse auf
Rohe Schwefelsäure zwei Pfund,
so dass die Retorte bis zur Hälfte angefüllt sei.

Mit der Retorte bringe eine Vorlage in Verbindung und setze zwischen den Hals der Retorte und der Vorlage eine Glasröhre von zwei Linien Durchmesser ein, durch welche das entwickelte Gas herausgehen kann. Nachdem die Fugen durch ein aus gepulvertem Leinsamen und Wasser bereitetes Lutum verschlossen worden, geschehe die Destillation, unter guter Abkühlung der Vorlage, bei zuerst gelinderer, gegen das Ende auf's Höchste verstärkter Hitze, so lange Säure überdestillirt.

Digitized by Google

Sie werde in mit Glasstöpseln versehenen Gefässen vorsichtig aufbewahrt.

Sie sei von pomeranzengelber Farbe, an der Luft einen rothen erstickenden Rauch aushauchend, aufs Stärkste ätzend, von = 1,520 bis 1,525 spec. Gew., von Chlor aufs Höchste frei.

Aus den schon lange bekannten salpetersauren Salzen, besonders dem Salpeter, scheinen bereits die Araber, wie GEBER, die wässrige Salpetersäure dargestellt zu haben. Nach Andern ist es RAYMUNDUS LULLUS, welcher im Anfange der zweiten Hälfte des 13. Jahrhunderts zuerst die Salpetersäure aus dem Salpeter mit Hülfe des Thons darstellte. BASILIUS VALENTINUS verbesserte das Verfahren, indem er zur Austreibung der Salpetersäure Eisenvitriol anwandte. GLAUBER endlich lehrte in der letzten Hälfte des 17. Jahrhunderts durch Vitriolöl diese Säure im rauchenden Zustande darstellen, woher sie lange den Namen führte: GLAUBER's rauchender Salpetergeist (*Spiritus nitri fumans Glauberi*). Die Feststellung der richtigen Verhältnisse von Vitriolöl zum Salpeter, sowie die Darstellung einer reinen Salpetersäure erforschten VAUQUELIN, LICHTENBERG (Berl. Jahrb. 1800. S. 30 und 1803. S. 404), SUERSEN (BUCHOLZ's Almanach. 1806. S. 80). Im Jahre 1812 machte BUCHOLZ (dessen Almanach. 1813. S. 144) die Bemerkung, dass sich bei Ausscheidung der Salpetersäure durch Nordhäuser Schwefelsäure eine grosse Menge Sauerstoffgas entwickele, worüber auch DÖBEREINER (SCHW. Journ. VIII. S. 239 und TROMMSD. J. XXIII, 2. S. 49) Versuche anstellte.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der Salpetersäure aus ihren Bestandtheilen ist zu bemerken, dass zwar schon PRIESTLEY bemerkt hatte, wie ein über Wasser befindliches Gemenge von Sauerstoffgas und Stickgas durch Elektrisiren abnehme und Säure erzeuge, jedoch lehrte erst CAVENDISH 1785 die Bestandtheile und die synthetische Bereitung der Salpetersäure kennen, indem er zeigte, dass feuchtes Sauerstoffgas und Stickstoffgas vollständig zu Salpetersäure vereinigt werden könnten. Diese Säure ist in neueren Zeiten von DAVY, DALTON, GAY-LUSSAC und Andern genau untersucht worden.

Die Salpetersäure kommt in der Natur niemals rein vor, sondern stets an Salzbasen gebunden. Sie bildet sich in der Natur im Grossen überall, wo ihre Bestandtheile, Sauerstoff und Stickstoff, veranlasst werden, in andern Verhältnissen, als in welchen sie die atmosphärische Luft constituiren, zusammenzutreten und mit dargebotenen alkalischen Substanzen in Verbindung zu treten (vergl. Kalinitricum). Solchergestalt an Basen gebunden, kommt sie auch in den Pflanzen vor. Künstlich wird die Salpetersäure aus ihren Bestandtheilen erzeugt, wenn man durch eine in einer Glasröhre enthaltene feuchte Mischung von Sauerstoffgas und Stickstoffgas in gehörigen Verhältnissen (nämlich 5 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Stickstoff) elektrische Funken einige Stunden lang ununterbrochen hindurchschlagen lässt, in welchem Falle die entgegengesetzten Elektricitäten des Sauerstoffs und Stickstoffs durch das in dem Funken schon zur Ausgleichung gelangte Elektricum gleichfalls zur Ausgleichung disponirt werden. Da aber der Stickstoff ebenso wie der Sauerstoff, nur in einem geringeren Grade, zu den negativ-elektrischen Stoffen gehört, mithin nur durch die überwiegende negative Elektricität des Sauerstoffs zur positiv-elektrischen Thätigkeit aufgeregt wird, so erfolgt, eben dieses geringen elektrischen Gegensatzes wegen, die Ausgleichung nur allmählig, und macht ein stundenlang fortgesetztes Durchschlagen des elektrischen Funkens durch die Gasmischung nothwendig, wogegen die heftige, mit Explosion erfolgende Verbindung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff auf einen starken elektrischen Gegensatz zwischen diesen beiden

Digitized by Google

Stoffen hindeutet. Berzelius giebt als Ursache, warum nicht die ganze Menge Stickgas auf einmal verbrennt, wie es bei dem Wasserstoffgas der Fall ist, sondern nur derjenige Theil, durch welchen der elektrische Funke durchgeht, an, dass das Stickstoffgas, wie alle andere brennbare Körper, eine höhere Temperatur zum Verbrennen erfordert. Da nun durch die Vereinigung des Stickstoffgases mit dem Sauerstoffgas die Temperatur wenig oder gar nicht erhöht wird, und nahegelegene Theile des Gasgemenges also auch nicht dadurch erhitzt werden, so könne nur der Theil brennen, dessen Temperatur durch den Schlag des Funkens unmittelbar erhöht wird. Wenn wir aber weiter nach der Ursache fragen, warum hier eine so geringe Temperaturerhöhung entstehe, so kommen wir auf den geringen elektrischen Gegensatz zurück. Aus dem in Hinsicht des Sauerstoffs und Stickstoffs Angeführten scheint es auch erklärlich, nicht nur, warum die Salpetersäure so leicht wieder in die Bestandtheile zerfalle, sondern auch, warum das Product aus der Vereinigung zweier negativ-elektrischer Stoffe wieder ein so kräftig negativ-elektrischer Stoff, eine so starke Säure sei, wogegen das aus Sauerstoff und Wasserstoff gebildete Wasser ein indifferenter Körper ist. Wenn dagegen Chlor und Wasserstoff in gleichen Raumtheilen sich zu der mächtigen Salzsäure vereinigen, so scheint der Grund hiervon nicht allein darin zu liegen, dass dort 2 Raumtheile Wasserstoff sich mit 1 Raumtheile Sauerstoff zu Wasser vereinigen, sondern auch in dem grossen specifischen Gewichte des negativ-elektrischen gasförmigen Chlors; denn wenn 100 Th. Wasser dem Gewichte nach 11,06 Wasserstoff enthalten gegen 88,94 Sauerstoff, so enthalten 100 Th. Chlorwasserstoffsäure nur 2,86 Wasserstoff gegen 97,14 Chlor; selbst das Wasserstoffhyperoxyd enthält noch in 100 Th. 5,873 Wasserstoff.

Dass die Salpetersäure aus den erwähnten beiden Gasarten bestehe, geht auch daraus hervor, dass sie, durch eine rothglühende Porzellanröhre getrieben, in Sauerstoffgas und Stickstoffgas zersetzt wird.

Für praktische Zwecke indessen wird die Salpetersäure aus dem salpetersauren Kali durch Schwefelsäure ausgetrieben. Gewöhnlich geschieht dieses aber in Fabriken, in einigen durch Eisenvitriol, in Frankreich durch Thon, welcher, sowie besonders die in demselben enthaltene Kieselerde, gegen das Kali wie eine Säure sich verhält, und nur deswegen die Salpetersäure in der Hitze loszutrennen vermag, weil diese flüchtig, jene aber feuerbeständig ist, wogegen bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft die Salpetersäure eine um Vieles mächtigere Säure ist. Wird Eisenvitriol angewandt, so entstehen durch Austausch der Basen schwefelsaures Kali und salpetersaures Eisenoxyd, welches letztere durch die Hitze zerlegt wird, indem die Salpetersäure überdestillirt und das Eisenoxyd nebst dem schwefelsauren Kali zurückbleibt. Wenn man Schwefelsäure zur Zersetzung des Salpeters anwendet, so bleibt schwefelsaures Kali allein zurück. Wird hierbei nur so viel Schwefelsäure angewandt, dass mit dem Kali des Salpeters neutrales schwefelsaures Kali gebildet wird, so erfolgt die Zersetzung des Salpeters nicht vollständig und zugleich, wegen des erforderlichen höheren Hitzegrades, unter partieller Zersetzung der Salpetersäure in salpetrige Säure und Sauerstoff, mag die Schwefelsäure mit wenig oder viel Wasser vermischt worden sein, wie Mitscherlich gezeigt hat. Statt des früher vorgeschriebenen Verhältnisses, auf 100 Th. Salpeter 48,6 Th. Schwefelsäure, müssen nach Mitscherlich auf 100 Th. Salpeter 97,2 Th. concentrirter Schwefelsäure genommen werden, damit das Kali als saures schwefelsaures Kali in der Retorte zurückbleibe; denn Salpeter und saures schwefelsaures Kali (welches letztere Salz sich auch dann zuerst bildet, wenn nur 48,6 Th. Schwefelsäure angewandt werden, so dass, nach geschehener Einwirkung, die Masse in der Retorte, aus Salpetersäure, unzersetztem Salpeter und saurem schwefelsaurem

Digitized by Google

Kali besteht) fangen erst bei einer Temperatur von 176° R. an auf einander einzuwirken, und selbst in der Rothglühhitze ist die Zersetzung derselben nicht beendigt. Werden aber 97,2 Th. Schwefelsäure auf 100 Th. Salpeter gegeben, so erfolgt, bei vollständiger Zersetzung des Salpeters, das Ueberdestilliren der Salpetersäure leicht und schnell bei einer Temperatur von 130° C. = 104° R., wobei die Flüssigkeit in der Retorte ruhig kocht und gegen das Ende der Operation sich das saure schwefelsaure Kali absondert, welches nach beendigter Destillation wegen der Leichtauflöslichkeit im Wasser leicht aus der Retorte zu bringen ist. Nur im Anfange der Operation entwickeln sich, wenn der Salpeter etwas Kochsalz oder organische Materie enthält, rothe Dämpfe; wechselt man, wenn sie aufgehört haben, die Vorlage, so ist die Salpetersäure, welche man nachher erhält, chemisch rein. Daher hat auch unsere Pharmakopöe gleiche Gewichtsmengen von salpetersaurem Kali und Schwefelsäure vorgeschrieben, was noch etwas mehr Schwefelsäure als 2 At. (613 × 2 = 1226) auf 1 At. salpetersaures Kali (1266) ausmacht, indem 1266 Th. Salpetersäure nur 1226 Th. Schwefelsäure erfordern. Ist die Schwefelsäure unverdünnt angewendet worden, so hat die überdestillirte Salpetersäure ein spec. Gew. von 1, 522 bei + 10° R. und sie enthält dann nach MITSCHERLICH weniger Wasser, nämlich 13,83 Proc., als sie als Salpetersäurehydrat enthalten sollte; wird aber durch Erhitzen die salpetrige Säure ausgetrieben, so hat die Salpetersäure jetzt ein spec. Gew. von 1,521 und enthält nun das richtige Verhältniss von Wasser, nämlich 14,27 Proc.

Das concentrirteste Salpetersäurehydrat, $\dot{H}\dddot{N} = 787{,}69$, bildet an der Luft einen weissen Rauch, indem ihr Dampf die Luftfeuchtigkeit condensirt, ähnlich wie es bei der wasserleeren Schwefelsäure der Fall ist. Bei einem spec. Gewichte von 1,522 kocht die Salpetersäure nach MITSCHERLICH bei + 68,8° R. Wird sie überdestillirt, so erleidet sie durch den Einfluss der Hitze eine theilweise Zersetzung und man erhält ein stark gelb gefärbtes Destillat. Werden die Dämpfe der wasserhaltigen Säure durch eine bis zum anfangenden Rothglühen erhitzte Porzellanröhre getrieben, so wird ein grosser Theil der Säure in Sauerstoff und salpetrige Säure zersetzt; ist aber die Röhre bis zum Weissglühen erhitzt worden, so zerfällt die Säure, nach MITSCHERLICH, in Sauerstoffgas und Stickstoffgas. Wird die Säure in den Sonnenschein gestellt, so färbt sie sich in zunehmendem Grade gelb, und beim Oeffnen des Gefässes wird etwas Sauerstoffgas mit Heftigkeit ausgestossen. Dies findet öfters schon nach einer Stunde statt. Durch einen grösseren Wassergehalt wird diese Zersetzbarkeit vermindert, und bei einer gewissen Verdünnung ist die Wirkung des Sonnenlichtes unmerklich. Die concentrirte Säure muss daher, wenn man sie farblos erhalten will, entweder im Dunkeln oder in einer mit einem undurchsichtigen Futteral umgebenen Flasche aufbewahrt werden. — Sie erstarrt erst bei ungefähr — 40° C. = — 32° R., eine wasserhaltigere Säure aber bei einem geringeren Kältegrade. Sie hat eine grosse Neigung, sich mit Wasser zu verbinden, welches sie, gleich der Schwefelsäure, in schlecht verschlossenen Gefässen aus der Luft anzieht. Sie entzieht das Wasser den Auflösungen mehrerer ihrer Salze, so dass diese dadurch niedergeschlagen werden, was auch selbst mit solchen der Fall ist, die in Wasser sehr leicht auflöslich sind, wie z. B. salpetersaure Kalkerde und salpetersaures Kupferoxyd.

Nicht selten wird es für vortheilhafter gehalten, eine etwas verdünnte Säure durch Destillation zu bereiten, weil man dann eine Zersetzung der Säure nicht zu befürchten hat. Vermischt man die Schwefelsäure vorher mit ungefähr $^1/_{10}$ vom Gewichte des Salpeters, so erhält man eine Salpetersäure von 1,40 bis 1,42 spec. Gew., die zum Gebrauche gewöhnlich noch verdünnt werden muss. Die Operation geht aber dann langsamer, weil das saure schwefelsaure Kali die

Digitized by Google

verdünnte Säure stärker zurückhält, als die concentrirte, und die Masse befindet sich in einem fortwährenden und spritzenden Kochen, so dass die Säure nachher umdestillirt werden muss, um sie von dem mechanisch mitübergeführten sauren schwefelsauren Kali zu befreien. Um den Hals der Retorte, und dadurch das spätere Destillat, nicht durch die anzuwendende Schwefelsäure zu verunreinigen, muss dieselbe durch den im rechten Winkel gebogenen langen Glastrichter (siehe *Acetum concentratum*) eingegossen werden, wenn nicht eine Tubulat-Retorte zu Gebote stehen sollte.

Zur Bereitung der käuflichen Salpetersäure, des Scheidewassers, wird jetzt ziemlich häufig in chemischen Fabriken das natürlich vorkommende salpetersaure Natron, der Chilisalpeter (siehe *Natrum nitricum*) benutzt. Dieses Salz hat aber einen sehr bedeutenden Gehalt an Chlornatrium, so dass es davon erst durch Umkrystallisiren befreit werden muss. Es enthält aber auch grösstentheils Jodverbindungen, nämlich Jodnatrium und jodsaures Natron, welche bei der Destillation mit Schwefelsäure gleichfalls zersetzt werden, so dass Jodwasserstoffsäure und Jodsauerstoffsäure ausgeschieden werden, welche sich wieder gegenseitig in Wasser und Jod zersetzen, welches letztere zum Theil als solches mitüberdestillirt, zum Theil von der Salpetersäure wieder zu Jodsäure oxydirt wird; jodhaltige bräunliche Salpetersäure entfärbt sich beim Stehen allmählig durch Oxydation des Jods. Die ersten Antheile des Destillats enthalten das freie Jod, und werden diese besonders aufgefangen, so geht in die gewechselte Vorlage nun eine jodfreie Salpetersäure über, bis die Masse in der Retorte dicker wird, wobei nun wieder Jod durch Zersetzung der Jodsäure erscheint; in der dicken Masse lässt sich durch Reduction mittelst schwefliger Säure die Jodsäure leicht nachweisen. Nur durch Behandlung mit salpetersaurer Silbersolution lässt sich eine jodhaltige Säure reinigen. WACKENRODER (Arch. d. Pharm. 1845. XLI, 159) erklärt es daher auch für zweckmässiger, das salpetersaure Kali anzuwenden, aus dem sich, nach dem von ihm beschriebenen Verfahren, seiner Angabe zufolge, auch wenn es nicht ganz frei von Chlorkalium sein sollte, selbst durch eine arsenikhaltige Schwefelsäure eine reine Salpetersäure darstellen lässt.

Um die dem Destillate beigemischte Chlorwasserstoffsäure zu entfernen, hat ANTHON vorgeschlagen, die Säure in einem Sandbade so lange zu erhitzen, bis eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe mit Silbersolution keine Trübung mehr giebt; die Chlorwasserstoffsäure wird nämlich durch die Salpetersäure zersetzt und das Chlor entweicht. Auch durch fractionirte Destillation lassen sich Chlorwasserstoffsäure und salpetrige Säure entfernen; wird, sobald Retorte und Vorlage nicht mehr gelb gefärbt erscheinen, die Vorlage gewechselt, so ist die dann überdestillirende Säure fast ganz frei von Salzsäure. Sicherer aber ist es, wie auch unsere Pharmakopöe vorschreibt, die Chlorwasserstoffsäure, davon herrührend, dass das zur Bereitung der Salpetersäure angewandte salpetersaure Alkali nicht frei war von Chlorkalium oder Chlornatrium durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd auszuscheiden, wobei der Sauerstoff des Silberoxyds und der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure Wasser bilden, Silber und Chlor aber sich zu dem auch in Salpetersäure unauflöslichen Chlorsilber vereinigen. Bei der concentrirtesten Salpetersäure, wie sie unsere Pharmakopöe zu destilliren vorschreibt, muss die Silbersolution gehörig verdünnt sein, damit dem Salze nicht durch die Säure das Wasser entzogen und es unzersetzt gefällt werde. Das abgelagerte Chlorsilber wird sogleich reducirt (siehe *Argentum nitricum*). Bei der Rectification der Säure bleibt das im Ueberschusse zugesetzte salpetersaure Silberoxyd im Rückstande. Sollte das Destillat bei der Prüfung mit salpetersaurem Baryt sich auch durch Schwefelsäure verunreinigt zeigen, so muss, nachdem der erste Niederschlag, das Chlorsilber, abgeschieden

Digitized by Google

worden, die Schwefelsäure durch das angegebene Barytsalz völlig ausgefällt und der Niederschlag wieder durch Absetzenlassen und Abgiessen abgesondert werden, ehe man rectificirt.

Das erste Salpetersäurehydrat mit 1 At. Wasser, ohne welches die Salpetersäure weder sich bilden noch bestehen kann, hat das grösste spec. Gewicht, und in dem Verhältnisse, wie das Wasser zunimmt, wird das specifische Gewicht geringer, so dass durch das letztere die Stärke der Säure angezeigt wird, worüber URE folgende Tabelle geliefert hat, bei der jedoch, wie auch bei der nächstfolgenden, zu bemerken ist, dass zu ihrer Aufstellung reine Salpetersäure angewandt wurde, und dass, wenn man nach ihr den Werth der im Handel vorkommenden Salpetersäure bestimmen will, die Gegenwart von salpetriger Säure und von Salzsäure veranlassen kann, die geprüfte Säure für besser zu halten, als sie es wirklich ist.

Spec. Gew.	Proc. an Säure.	Spec. Gew.	Proc. an Säure.	Spec. Gew.	Proc. an Säure.	Spec. Gew.	Proc. an Säure.
1,5000	79,700	1,4189	59,775	1,2947	39,850	1,1403	19,925
1,4980	78,903	1,4147	58,978	1,2887	39,053	1,1345	19,123
1,4960	78,106	1,4107	58,181	1,2826	38,256	1,1286	18,331
1,4940	77,309	1,4065	57,348	1,2765	37,459	1,1227	17,534
1,4910	76,512	1,4023	56,587	1,2705	36,662	1,1168	16,737
1,4880	75,715	1,3978	55,709	1,2644	35,865	1,1109	15,940
1,4850	74,918	1,3945	54,993	1,2583	35,068	1,1051	15,143
1,4820	74,121	1,3882	54,196	1,2523	34,271	1,0993	14,346
1,4790	73,324	1,3833	53,399	1,2462	33,474	1,0935	13,549
1,4760	72,527	1,3783	52,602	1,2402	32,677	1,0878	12,752
1,4730	71,730	1,3732	51,805	1,2341	31,880	1,0821	11,955
1,4700	70,933	1,3681	51,068	1,2277	31,083	1,0764	11,158
1,4670	70,136	1,3630	50,211	1,2212	30,286	1,0708	10,361
1,4640	69,339	1,3579	49,414	1,2148	29,488	1,0651	9,564
1,4600	68,542	1,3529	48,618	1,2084	28,692	1,0595	8,767
1,4570	67,745	1,3477	47,820	1,2049	27,895	1,0540	7,970
1,4530	66,948	1,3427	47,023	1,1958	27,098	1,0485	7,173
1,4500	66,155	1,3376	46,226	1,1895	26,301	1,0430	6,376
1,4460	65,354	1,3323	45,429	1,1833	25,504	1,0375	5,579
1,4424	64,557	1,3270	44,632	1,1770	24,707	1,0230	4,782
1,4385	63,760	1,3216	43,835	1,1709	23,910	1,0267	3,985
1,4346	62,963	1,3163	43,038	1,1648	23,113	1,0212	3,188
1,4306	62,166	1,3110	42,241	1,1587	22,316	1,0159	2,391
1,4269	61,369	1,3056	41,444	1,1526	21,519	1,0106	1,594
1,4228	60,572	1,3004	40,647	1,1465	20,722	1,0053	0,797

Die nächstfolgende berechnete Tabelle ist von WACKENRODER (a. a. O.) und SCHRÖN:

Digitized by Google

Vom spec. Gew.	At. Wasser	Procente des Wassers	Procente der absoluten Salpetersäure	Vom spec. Gew.	At. Wasser	Procente des Wassers	Procente der absoluten Salpetersäure
1,522	1	14,2	85,8	1,114	31	83,7	16,3
1,486	2	24,9	75,1	1,110	32	84,2	15,8
1,452	3	33,3	66,7	1,107	33	84,6	15,4
1,420	4	39,9	60,1	1,104	34	85,0	15,0
1,390	5	45,5	54,5	1,102	35	85,3	14,7
1,364	6	49,9	50,1	1,099	36	85,7	14,3
1,338	7	54,8	46,2	1,097	37	86,0	14,0
1,315	8	57,1	42,9	1,094	38	86,3	13,7
1,297	9	59,9	40,1	1,092	39	86,6	13,4
1,277	10	62,4	37,6	1,090	40	86,9	13,1
1,260	11	64,6	35,4	1,089	41	87,2	12,8
1,245	12	66,6	33,4	1,087	42	87,5	12,5
1,232	13	68,4	31,6	1,085	43	87,7	12,3
1,219	14	69,9	30,1	1,083	44	88,0	12,0
1,207	15	71,4	28,6	1,081	45	88,2	11,8
1,197	16	72,7	27,3	1,079	46	88,4	11,6
1,188	17	73,9	26,1	1,078	47	88,6	11,4
1,179	18	75,0	25,0	1,076	48	88,9	11,1
1,172	19	75,9	24,1	1,074	49	89,1	10,9
1,165	20	76,9	23,1	1,073	50	89,3	10,7
1,159	21	77,7	22,3	1,072	51	89,4	10,6
1,153	22	78,5	21,5	1,071	52	89,6	10,4
1,146	23	79,3	20,7	1,070	53	89,8	10,2
1,141	24	79,9	20,1	1,068	54	90,0	10,0
1,136	25	80,6	19,4	1,067	55	90,1	9,9
1,132	26	81,2	18,8	1,066	56	90,3	9,7
1,128	27	81,8	18,2	1,065	57	90,4	9,6
1,124	28	82,3	17,7	1,064	58	90,6	9,4
1,121	29	82,8	17,2	1,063	59	90,7	9,3
1,117	30	83,3	16,7	1,061	60	90,9	9,1

Die wasserleere Salpetersäure besteht aus 1 Aeq. oder 2 At. oder 2 Vol. Stickstoff und 5 Aeq., At. oder Vol. Sauerstoff, und erhält die Zahl $NO^5 = 675{,}25$. Ihr procentliches Verhältniss ist 25,06 Stickstoff und 74,04 Sauerstoff.

Die Salpetersäure gehört zu den stärksten Säuren und folgt in dieser Hinsicht gleich nach der Schwefelsäure. Die Leichtigkeit, mit der sie einen Theil ihres Sauerstoffs abgiebt, macht sie zu einem der geeignetsten und gewöhnlichsten Mittel, um auf nassem Wege andere Körper, wie Phosphor, Metalle u. s. w., zu oxydiren, was von der concentrirten Säure bisweilen selbst unter Feuererscheinung geschehen kann. Dabei wird sie in den meisten Fällen zu Stickstoffoxydgas reducirt, welches unter Brausen gasförmig entweicht, jedoch, wenn die Operation bei Zutritt der Luft geschieht, aus dieser sogleich Sauerstoff aufnimmt, sich wieder höher oxydirt und ein rothes Gas bildet, mit welchem sich der Apparat anfüllt. Im Allgemeinen oxydirt eine Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält, viel leichter andere Körper, als eine durch Kochen davon befreite. In einer so gereinigten Salpetersäure beginnt die Oxydation sehr schwierig und sie bedarf hierzu oft der Unterstützung durch Wärme; hat aber die Oxydation einmal begonnen, so fährt sie nachher auch in niedrigeren Tem-

Digitized by Google

peraturen fort. Ferner hat aber auch der ungleiche Concentrationsgrad des Säure einen grossen Einfluss, und eine concentrirtere Säure ist oft ganz ohne Wirkung, wo eine verdünnte lebhaft einwirkt. Dies findet immer dann statt, wenn ihre Verbindung mit dem neugebildeten Oxyd in der concentrirten Säure unlöslich, aber in der verdünnten auflöslich ist. So löst verdünnte Salpetersäure Blei mit Leichtigkeit auf, weil salpetersaures Bleioxyd in der verdünnten Säure auflöslich ist; die concentrirte Salpetersäure greift es dagegen nicht an, weil das Bleisalz darin unlöslich ist. Aus demselben Grunde zersetzt höchst concentrirte Salpetersäure nicht kohlensaure Baryterde oder wasserfreies kohlensaures Natron, weil salpetersaure Baryterde und salpetersaures Natron darin unlöslich sind. Eisen- oder Zinnspäne kann man mit der Säure von 1,522 kochen, ohne dass diese Metalle angegriffen werden. Zink dagegen wird äusserst heftig davon oxydirt. Von einer verdünnten Salpetersäure wird Eisen so heftig oxydirt, dass beim Aufgiessen einer gewissen geringen Menge Säure auf Eisenfeilspäne die Masse nach einigen Augenblicken glühend wird. Eine glühende Kohle auf die höchst concentrirte Säure geworfen, verbrennt auf ihre Kosten mit vermehrtem Glanze. Verdünnte Salpetersäure greift die meisten nicht oxydirten Körper schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur an. Andere, wie z. B. Kohle und Schwefel, werden erst im Kochen davon oxydirt. Meistens entweicht dabei das Stickstoffoxydgas unter Aufbrausen, in höchst seltenen Fällen wird jedoch die Salpetersäure nur bis zur salpetrigen Säure desoxydirt, welche in der Flüssigkeit bleibt, so dass dann keine Gasentwicklung stattfindet, z. B. wenn Silber und Palladium in der Kälte in der Säure aufgelöst werden. — Von denjenigen Körpern, die bei der Auflösung in verdünnten Säuren Wasserstoffgas entwickeln, wird die Salpetersäure so zersetzt, dass sich theils ein Gemenge von Stickstoffoxydulgas und Stickstoffoxydgas entwickelt, theils so, dass zugleich Salpetersäure und Wasser in einem solchen gegenseitigen Verhältnisse zersetzt werden, dass sich der Stickstoff der Säure mit dem Wasserstoffe des Wassers zu Ammoniak verbindet, welches mit einer gewissen Menge Salpetersäure zu salpetersaurem Ammoniak in Verbindung tritt. Aus diesem Grunde bildet sich in vielen Fällen Ammoniak bei Behandlung von Körpern mit Salpetersäure, wiewohl diese Bildung nicht eher zu bemerken ist, als bis man das Ammoniak aufsucht. Löst man Zink in sehr verdünnter Salpetersäure auf, so entsteht zugleich salpetersaures Ammoniak, weil dann das Zink nicht allein der Salpetersäure, sondern, wie auch sonst, zugleich dem Wasser den Sauerstoff entzieht, dessen Wasserstoff mit dem Stickstoffe der Salpetersäure zu Ammoniak zusammentreten, und gleichzeitig Stickstoffoxydulgas; bei der Oxydation von Zinn durch sehr verdünnte Salpetersäure erhält man dasselbe Salz und Stickstoffoxydgas, und endlich bei der Auflösung von Eisen in einer sehr verdünnten, von salpetriger Säure freien Salpetersäure entwickelt sich kein Gas, sondern das Eisen oxydirt sich zu Oxydul auf gemeinschaftliche Kosten der Säure und des Wassers in einem solchen Verhältnisse, dass sich ein Doppelsalz von salpetersaurem Ammoniak und salpetersaurem Eisenoxydul bildet. Das Eisen löst sich dabei, dem Anscheine nach, wie ein Salz im Wasser auf, und die Temperatur der Flüssigkeit erhöht sich. Ist die Säure concentrirter oder die Temperatur nahe + 100° C. = 80° R., so entwickelt sich Stickstoffoxydgas, aber unter gleichzeitiger Bildung von salpetersaurem Ammoniak und salpetersaurem Eisenoxyd. — Organische Stoffe werden eben sowohl von der verdünnten als von der concentrirten Säure angegriffen. Von der letzteren werden sie grösstentheils in Kohlensäure und Wasser umgewandelt, und verschiedene erhitzen sich damit bis zur Entzündung, z. B. wenn man $\frac{1}{3}$ Loth Sandelöl mit $\frac{1}{2}$ Loth rauchender Salpetersäure (siehe weiter unten) mischt, so entsteht unter starkem Aufbrausen

Digitized by Google

ein rother und dicker Rauch und die Masse geräth mit einer hohen und schönen Flamme in Brand; 1 Loth Terpentinöl mit ½ Loth concentrirter Salpetersäure vermischt, entzündet sich ebenfalls. Verdünnte Salpetersäure verwandelt die meisten Pflanzen- und Thierstoffe in Kohlensäure, Zuckersäure und Oxalsäure, bisweilen zugleich in eine Art Fett und in Blausäure, oder auch in verschiedene ganz eigenthümliche Gebilde, deren Kenntniss in die specielle Chemie gehört. Die meisten thierischen Körper werden davon gelb gefärbt. Man bedient sich auch wohl der Salpetersäure als eines Räucherungsmittels gegen ansteckende Krankheiten, besonders in Zimmern, in welchen sich Brustkranke oder solche Kranke befinden, welche Chlor nicht vertragen. Man gebraucht zu diesem Zwecke feingeriebenen Salpeter und concentrirte Schwefelsäure, welche in einer Theetasse gelinde mit einander erhitzt werden.

Die Salpetersäure findet die ausgedehnteste Anwendung in der Chemie und Pharmacie, dann aber auch in Künsten und Gewerben.

Die officinelle Salpetersäure soll ein spec. Gew. von 1,200 haben, und demnach 27,6 Procent wasserleerer Säure enthalten. Sie darf nicht durch die Auflösung eines Barytsalzes, wodurch Schwefelsäure, noch durch salpetersaure Silbersolution getrübt und gefällt werden, wodurch Chlor oder Jod oder beides zusammen angezeigt wird; das gefällte Chlorsilber ist weiss und, nach Abscheidung von der Säure, leicht in Ammoniak auflöslich, woraus es durch Salpetersäure wieder gefällt wird, wogegen das Jodsilber von blassgelber Farbe und in Ammoniak unlöslich ist, demnach also zurückbleibt, wenn man das durch Silbersolution Ausgefällte mit Aetzammoniak behandelt. Eine jodhaltige Salpetersäure ist mehr oder weniger bräunlich gefärbt und wird erst nach langer Zeit durch die allmählige Oxydation des Jods zu farbloser Jodsäure entfärbt. Setzt man zu solcher jodhaltiger Säure, nachdem man sie mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt hat, etwas Stärkekleister, so zeigt sich nach kurzer Zeit mehr oder weniger deutlich die bezeichnende blaue Färbung. Bleibt die Reaction aus, so kann noch Jodsäure vorhanden sein, aus der erst durch desoxydirende Substanzen das Jod frei gemacht werden muss, und zwar durch schweflige Säure, Man fügt also der obigen Mischung unter beständigem Umrühren tropfenweise schweflige Säure hinzu, bis sich eine violette oder blaue Färbung zu zeigen beginnt, wobei die schweflige Säure auf Kosten der Jodsäure sich zu Schwefelsäure oxydirt und das frei gewordene Jod auf das Stärkemehl reagirt. Wird zu viel schweflige Säure hinzugefügt, so wirkt diese, wie bekannt, entfärbend, und die blaue Färbung bleibt unbemerkt.

Wenn 100 Th. Salpeter (oder 1 At. = 1266,952) mit 48,6 Th., oder, wie unsere Pharmakopöe vorschreibt, mit 50 Th. concentrirter Schwefelsäure (oder mit 1 At, = 613,645) übergossen werden, so erfolgt die Destillation unter andern Erscheinungen, und das Product derselben ist die sogenannte rauchende Salpetersäure, *Acidum nitricum fumans*. Zur Bereitung derselben wird an den Hals der tubulirten Retorte, in welche man den Salpeter geschüttet hat, ein sehr geräumiger Kolben angekittet, welcher aber durch ein dünnes, in ein mit Wasser gefülltes Glas ausmündendes Glasröhrchen der nicht verdichteten Gasarten, welche sonst den Apparat zersprengen würden, einen Ausgang gestattet. Ist der Kitt aus Caoutchouc, Leinöl und Bolus (siehe *Acidum hydrochloratum*), oder aus Leinölfirniss und Bolus, oder auch aus gebranntem Gips und Mehlkleister, gehörig getrocknet, so wird die Schwefelsäure durch den Tubulus der Retorte auf den darin befindlichen Salpeter gegossen und gelindes Feuer gegeben. Bei beginnender Destillation erfüllt sich der Apparat mit einem blutrothen Dampfe, welcher dadurch entsteht, dass die Salpetersäure durch die Hitze zersetzt, Sauerstoffgas entwickelt und eine rothgefärbte Gasart gebildet wird, die weniger Sauer-

Digitized by Google

stoff enthält als die Salpetersäure, und die blitzähnliche Lichterscheinung, welche zuweilen den obern Theil der Retorte durchzuckt, ist wahrscheinlich eine elektrische Wiedervereinigung der beiden Gase zu Salpetersäure. Der vorgelegte Ballon muss während dessen mit Schnee oder kaltem Wasser stets kalt erhalten werden, denn die übergetriebenen Dämpfe setzen an diesen ihren Wärmestoff ab, wenn sie wieder die tropfbar flüssige Gestalt annehmen sollen, wogegen sie im entgegengesetzten Falle durch die Glasröhre entweichen würden. Je mehr man die Hitze verstärkt, desto mehr Salpetersäure wird zerlegt, so dass gegen den Schluss der Arbeit hin, wo man zum Austreiben der letzten Portionen einen höheren Hitzgrad anwenden muss, das Gefäss inwendig ganz undurchsichtig wird. Das Wasser, in welches die Glasröhre ausmündet, nimmt eine blaue, grüne und endlich eine gelbe Farbe an.

Die in die Vorlage übergegangene Säure ist mehr oder weniger gefärbt, gelb oder gelbroth, je nach dem verschiedenen Grade der Hitze, bei welcher sie destillirt worden ist. Der Raum über der Säure ist stets mit einem gelben oder gelbrothen Dampfe angefüllt, der sich beim Oeffnen des Gefässes in die Luft erhebt. Sie hat ein spec. Gew. von 1,50 bis 1,55. Wird die rauchende Säure in einer Retorte möglichst schnell bis zum Kochen erhitzt, so geht das rauchende Princip über und es bleibt die concentrirteste Salpetersäure farblos zurück; in dem Destillate, welches gleichfalls auch Salpetersäure enthält, bilden sich nach MITSCHERLICH bei — 8° R. zwei Flüssigkeitsschichten von verschiedenem Gehalte an flüssiger und darin aufgelöster gasförmiger Säure und von verschiedenem specifischen Gewichte.

Der rothe Rauch, welcher sich bei der Destillation der rauchenden Salpetersäure bildet, ist eine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs, als die Salpetersäure, die auch jetzt noch, wie früher, von BERZELIUS als salpetrichte Säure, $\dddot{N}$, von Andern, wie auch von GMELIN, als Untersalpetersäure, $\ddot{N}$, bezeichnet wird. Wenn 4 Vol. Stickstoffoxydgas, N^2O^2, und 1 Vol. Sauerstoffgas, O, bei gewöhnlicher Lufttemperatur über Quecksilber vermischt werden, so bildet sich ein dunkel gelblichrothes Gas, welches sich, stark abgekühlt, zu einer dunkelgrünen, bei — 16° R. farblos werdenden, sehr flüchtigen Flüssigkeit verdichtet. Dies ist salpetrige Säure, $\dddot{N}$. Wenn sich 4 Vol. Stickstoffoxydgas, N^2O^2, und 2 Vol. Sauerstoffgas, O^2, mit einander condensiren, so entsteht gleichfalls ein rother höchst flüchtiger Körper, der von Vielen als eine eigenthümliche Oxydationsstufe des Stickstoffs angesehen und mit dem Namen Untersalpetersäure, $\ddot{\dddot{N}}$, bezeichnet wird, der sich aber auch, doppelt genommen, als salpetrichte Salpetersäure, $\dddot{N} + \ddot{N}$, oder, dreifach genommen, als eine Verbindung von 1 At. Stickstoffoxyd mit 2 At. Salpetersäure, als $\ddot{N} + {}_2\ddot{N}$, (analog dem schwefelsauren Stickstoffoxyd, $\ddot{N} + {}_2\ddot{S}$) betrachten lässt. Im ganz trocknen Zustande, und wenigstens bis auf — 8° R. erkältet, schiesst dieser gasförmige Körper in durchsichtigen Prismen an, die aber, wenn die Gase nur die geringste Spur von Feuchtigkeit enthalten, in den flüssigen Zustand übergehen und eine Flüssigkeit bilden, die bei — 20° C. = — 16° R. hellgelb, selbst farblos erscheint, bei — 8° R. gelb ist, dann orangegelb und bei gewöhnlicher Lufttemperatur roth wird; ihr spec. Gew. ist dann 1,454. Sie kann mit wenig Wasser vermischt werden, ohne dass sie sich zersetzt, aber durch mehr Wasser wird Stickstoffoxydgas daraus entwickelt, wobei sie ihre Farbe zu verändern anfängt. Nach dem Verhältnisse des zugesetzten Wassers wird sie rothgelb, gelb, grün und zuletzt schön blau, und durch noch mehr Wasser wird sie farblos. Bei jedem

Digitized by Google

Zusatze von Wasser entwickeln sich neue Portionen Stickstoffoxydgas, und wenn Wasser keine Gasentwickelung mehr hervorbringt, so kann durch Sand, Glaspulver oder andere pulverförmige, gegen die Flüssigkeit indifferente Körper noch etwas mehr ausgetrieben werden. Dieselbe rothe Flüssigkeit kann ziemlich rein erhalten werden, wenn man eine recht dunkelrothe rauchende Salpetersäure im Wasserbade in eine stark abgekühlte Vorlage überdestillirt, und die Destillation nicht so lange fortgesetzt wird, bis die in der Retorte zurückbleibende Säure farblos geworden ist. Hiernach ist die rauchende Salpetersäure als eine Salpetersäure zu betrachten, die mehr oder weniger Untersalpetersäure aufgelöst enthält, durch welche ihr Verhalten, namentlich beim Verdünnen mit mit Wasser, bedingt ist. Ob letztere aber als salzsaures Stickstoffoxyd oder als eine eigenthümliche Oxydationsstufe des Stickstoffs, als Untersalpetersäure, wie es meistentheils geschieht, betrachtet werden müsse, kann nur durch Darstellung eigenthümlicher untersalpetersaurer Salze entschieden werden. Alkalien und alkalische Erden wirken zersetzend und geben salpetersaure und salpetrichtsaure Salze; nur mit dem Bleioxyde giebt PELIGOT an ein basisches Salz, $\dot{P}b\ddot{\dot{N}} + \dot{P}b\dot{H}$, dargestellt zu haben, was aber auch, doppelt genommen, $\dot{P}b\ddot{\dot{N}} + \dot{P}b\ddot{N} + {}_2\dot{P}b\dot{H}$ sein könnte.

Wir haben also, nach der jetzt ziemlich allgemeinen Annahme, 3 Oxydationsstufen des Stickstoffs, welche Säuren sind, nämlich die Salpetersäure, die Unterslapetersäure und die salpetrige Säure, in welchen 1 Aequ. Stickstoff mit 5, 4 und 3 Aeq. Sauerstoff verbunden sind, $\dot{N}O^5$, $\dot{N}O^4$, $\dot{N}O^3$, oder $\dddot{\dot{N}}$, $\ddot{\dot{N}}$, $\ddot{N}$. Ausser diesen 3 Säuren giebt es noch 2 Oxyde, welche nicht zu den Säuren gehören, nämlich das Stickstoffoxyd und das Stickstoffoxydul, $\dot{N}O^2$ und $\dot{N}O$ oder $\ddot{\dot{N}}$ und $\dot{\dot{N}}$; beide sind gasförmige Körper, die aber durch Kälte und Druck zu Flüssigkeiten comprimirt werden können, also coërcible Gase sind; beide unterhalten das Verbrennen brennbarer Körper mit einem fast gleichen Glanze, wie das reine Sauerstoffgas, besonders das Stickstoffoxydulgas, welches letztere noch überdem die merkwürdige Eigenschaft hat, beim Einathmen eine Art Rausch hervorzubringen, woher es auch den Namen Lustgas erhalten hat. Das Stickstoffoxydgas ist durch die Eigenschaft ausgezeichnet, welche dem Stickstoffoxydulgase fehlt, in Berührung mit der atmosphärischen Luft Sauerstoff aus derselben aufzunehmen und sich zu dem rothen Rauche der Untersalpetersäure oder der salpetrigen Säure zu oxydiren.

Königswasser. Aqua regis.

Wird durch Vermischen von 2 Th. starker Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure bereitet.

Beim Vermischen der beiden Säuren verändert sich sogleich das Ansehen der Flüssigkeit, die Farblosigkeit geht in Gelb über und sie nimmt, wenn die Säuren concentrirt waren, einen Geruch nach Chlor und salpetriger Säure an. Die gelbe Farbe rührt, wie man bisher allgemein annahm, sowohl von dem Chlor als von der salpetrigen Säure her, welche beide eine gelbe und rothgelbe Farbe haben. Es erfolgt hier nämlich eine Zersetzung beider Säuren, und zwar, nach der bisherigen Annahme, dadurch, dass die Salpetersäure den Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure zu Wasser oxydirt, wodurch Chlor frei, sie selbst aber zu salpetriger Säure desoxydirt wird. Das Chlor hat aber allein die Eigenschaft, das Gold, den König der Metalle, aufzulösen, und davon hat diese gemischte Säure, welche durch ihren Gehalt an Chlor das Vermögen erlangt, Gold aufzulösen, den Namen Königswasser erhalten. Es ist einleuchtend, dass die beiden

Digitized by Google

Säuren in dem gehörigen Verhältnisse mit einander vermischt werden müssen, weil sonst eine oder die andere zum Theil unzersetzt bleibt und daher verloren geht. Die Zersetzung geht indessen nicht weiter, als bis die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt ist, und es entwickelt sich kein Chlorgas, wenn die Flüssigkeit nicht erhitzt wird, wo dann die Zersetzung so lange vor sich geht, bis eine der Säuren völlig zersetzt ist. Dasselbe geschieht, wenn ein Metall in Königswasser gebracht wird; auch hier dauert die Auflösung des Metalls und die Zersetzung der Säuren so lange fort, bis entweder alles Metall in Chlormetall verwandelt, oder eine der Säuren zersetzt ist. Der Fortgang der Operation beruht hier darauf, dass sich die Flüssigkeit nie mit freiem Chlor sättigen kann, weil dieses von dem Metalle weggenommen wird. In der Wärme geht die Auflösung schneller vor sich, als in der Kälte.

Eine von dieser gewöhnlichen Ansicht abweichende Erklärung von dem eigenthümlichen Vorgange hat BAUDRIMONT (Pharm. C. Bl. 1844. 61 u. Annal. der Chem. u. Pharm. 1846. LIX, 87) veröffentlicht. Nach ihm entwickelt sich, wenn 2 Th. Salpetersäure und 3 Th. Chlorwasserstoffsäure bis 68,8° R. erhitzt werden; ein rothes Gas, welches in sehr stark erkälteten Röhren zu einer dunkelrothen Flüssigkeit condensirt wird, die bei —5,76° R. kocht und die BAUDRIMONT Chlorsalpetersäure nennt. Dieses Gas greift Gold und Platin an; mit Metalloxyden verbindet es sich nicht direct, sondern nur unter Mitwirkung von Wasser, wobei ein Gemenge von Chlorür und salpetersaurem Salze entsteht. Seine Zusammensetzung ist $NO^3Cl^2 = 1360$; 12,6 Stickstoff, 22,4 Sauerstoff und 65,0 Chlor. Die Säure entspricht also der Salpetersäure, in welcher aber 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Chlor vertreten sind.

Acidum phosphoricum. *Phosphorsäure.*

Nimm: *Salpetersäure vier und zwanzig Unzen,*
Phosphor zwei Unzen.

Sie werden in eine hinreichend geräumige, mit einer Vorlage lose verbundene tubulirte Glasretorte geschüttet und im Sandbade gelinde erwärmt, bis der Phosphor vollkommen aufgelöst ist, wobei man das Ueberdestillirte von Zeit zu Zeit in die Retorte zurückschüttet. Hiernach werde die Flüssigkeit in eine Porzellanschale ausgegossen und bis auf sechs bis sieben Unzen Rückstand abgedampft, oder bis weder durch den Geruch noch mittelst eines mit Aetzammoniakflüssigkeit befeuchteten Glasstabes Salpeterdämpfe erkannt werden können. Dann werden *vier und zwanzig Unzen Schwefelwasserstoffwasser* hinzugefügt, damit das etwa beigemischte Arsenik abgeschieden werde. Die Flüssigkeit werde einige Tage hindurch an einem lauwarmen Orte hingestellt, filtrirt und im Sandbade abgedampft, bis alles Schwefelwasserstoffgas aufgetrieben sein wird. Sie werde mit *destillirtem Wasser* verdünnt bis zum spec. Gew. = 1,130 und filtrirt.

Sie sei farblos, von Arsenik, Salpetersäure und Schwefelsäure völlig frei.

Sie enthält in 100 Theilen 16 Theile wasserleerer Säure.

Die Entdeckung und Darstellung des Phosphors im Jahre 1669 aus den im

Digitized by Google

Harne enthaltenen phosphorsauren Salzen gab bald Gelegenheit, diese Säure auch in andern Substanzen zu entdecken. Boyle scheint schon gegen das Ende des 17. Jahrhunderts die durchs Verbrennen des Phosphors sich bildende Phosphorsäure und mehrere ihrer Eigenschaften gekannt zu haben, jedoch ohne dass sie damals zur allgemeinen Kenntniss gekommen wäre. Erst 1712 scheint sie durch Homberg, der sie auf dieselbe Weise bereitete, bekannter geworden zu sein, daher er auch von Einigen als der Entdecker genannt wird. Marggraf lehrte 1740 die Phosphorsäure aus dem Urinsalze, Scheele 1769 dieselbe aus thierischen Knochen darstellen. Das verbesserte und 1775 bekannt gemachte Verfahren besand darin, die weissgebrannten Knochen in Salzsäure oder Salpetersäure bis zur Sättigung aufzulösen, zu der Auflösung Schwefelsäure zu giessen, so lange als noch ein Niederschlag entstände, alsdann die Flüssigkeit von dem entstandenen schwefelsauren Kalke zu trennen, zu verdunsten und die abgeschiedene Säure durch schickliche Handgriffe rein darzustellen. 1781 gab Wiegleb zuerst die Veranlassung, die nach Nicolaus Vorschlage blos durch Schwefelsäure aus den Knochen ausgeschiedene Phosphorsäure durch Sättigung mit kohlensaurem Ammoniak von dem Kalke zu trennen und das phosphorsaure Ammoniak durch Glühen zu zersetzen, wobei das Ammoniak verflüchtigt wird, die Phosphorsäure aber im Rückstande bleibt. Die Reinigung der aus den Knochen gewonnenen Phosphorsäure, welche wegen des leicht auflöslichen, von Fourcroy und Vauquelin entdeckten sauren phosphorsauren Kalkes Schwierigkeiten darbietet, ist auf verschiedene Weise von verschiedenen Chemikern, als Trommsdorff, Berzelius u. A., versucht worden.

Die Phosphorsäure ist in den meisten thierischen Knochen, in fast allen weichen und flüssigen Theilen und in mehreren Concretionen derselben, an Basen gebunden, vorhanden. Auch in mehreren Pflanzen hat man phosphorsaure Salze entdeckt; ebenso kommen sie auch im Mineralreiche vor; so giebt es z. B. in der spanischen Provinz Estremadura ganze Berge, welche zum grossen Theil aus phosphorsaurem Kalke bestehen. Im Thierreiche findet sich indess die Phosphorsäure am verbreitetsten, und man trifft sie fast in allen Bestandtheilen des thierischen Körpers, die nicht flüchtig sind. Wahrscheinlich giebt es keinen Theil dieser Geschöpfe, welcher nicht Phosphorsäure enthält. Man hat sie aus dem Blute und aus dem Fleische der Land- und Wasserthiere dargestellt, ferner aus dem Käse. Im Harne findet man sie an Ammoniak, Natron und Kalk gebunden; in vorzüglich reichlicher Menge ist sie aber in den Knochen, an Kalkerde gebunden, vorhanden, so dass sie aus diesen am wohlfeilsten dargestellt werden kann. Hierzu müssen die Knochen bis zur Weisse calcinirt, d. h. so lange unter Zutritt der Luft gebrannt werden, bis alle organische Stoffe zerstört und die Knochen wieder weiss geworden sind, so dass sie ihren festen Zusammenhang verloren haben und sich leicht pulvern lassen. Diese Knochenerde besteht zu $^4/_5$ aus phosphorsaurer und $^1/_5$ kohlensaurer Kalkerde; wird dieselbe in dem gehörigen Verhältnisse mit Schwefelsäure und Wasser gekocht, so wird sämmtliche Kohlensäure und ein grosser Theil der phosphorsauren Kalkerde zersetzt, wobei die Kohlensäure entweicht, die abgeschiedene Phosphorsäure sich in Wasser auflöst, aber zugleich auch einen Theil der unzersetzt gebliebenen phosphorsauren Kalkerde mit in die Auflösung aufnimmt und selbige gegen die etwa noch vorhandene freie Schwefelsäure schützt, deren bei weitem grösster Theil sich mit der Kalkerde zu dem schwer löslichen Gips vereinigt hat, welches Salz daher aus der Flüssigkeit ausscheidet. Die von dem Niederschlage abgeseihte Flüssigkeit enthält nur, ausser dem gewöhnlichen geringen Antheile freier Schwefelsäure, die aus der Knochenerde abgeschiedene Phosphorsäure, zugleich aber auch etwas unzersetzt

Digitized by Google

gebliebene phosphorsaure Kalkerde, in der freien Phosphorsäure aufgelöst. Um die Säure von dem Kalksalze zu befreien, kann man das Fluidum bis zur Syrupsdicke abdampfen und nach dem Erkalten mit der doppelten Menge Alkohol vermischen, welcher nur die Phosphorsäure aufnimmt, so dass die phosphorsaure Kalkerde ungelöst zurückbleibt. Der Alkohol kann dann von der Phosphorsäure abdestillirt oder abgeraucht werden. Dieses Verfahren hatte unsere vorige Pharmakopöe aufgenommen. Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man das Fluidum mit Ammoniak etwas übersättigt, wodurch die phosphorsaure Kalkerde vollständig ausgefällt wird. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält phosphorsaures Ammoniak, welches zur Trockne abgedampft und durch anhaltendes Glühen zersetzt wird, indem in der Glühhitze die flüchtige Base, das Ammoniak, davon geht, die beinahe feuerbeständige Säure aber zurückbleibt. Hierbei steigert sich aber das Aufschäumen leicht bis zum Uebersteigen, auch ist eine sehr starke und anhaltende Hitze nöthig, um alles Ammoniak auszutreiben, wobei wahrscheinlich etwas Säure durch die Bestandtheile des Ammoniaks reducirt und dann durch den Phosphor der Platintiegel stark angegriffen wird; daher enthält dann das rückständige Glas mehr oder weniger schwarze Flocken.

Die Knochenerde enthält aber auch etwas phosphorsaure Bittererde, und mit Rücksicht hierauf gab Liebig, um aus der Knochenerde eine ganz reine Phosphorsäure zu gewinnen, ein etwas abgeändertes Verfahren an, welches darin bestand, die Kalkerde aus dem sauren phosphorsauren Salze durch überschüssige Schwefelsäure, die phosphorsaure Bittererde aber aus der Phosphorsäure durch Weingeist zu entfernen, dann den Weingeist durch Abdampfen, die überschüssige Schwefelsäure aber durch Glühen zu verjagen. Gregory (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1845. LIV, 94) überzeugte sich, dass zwar die Kalkerde durch Schwefelsäure, nicht aber die Bittererde durch Alkohol vollkommen abgeschieden werden könne, indem sich viel phosphorsaure Bittererde im Alkohol auflöst. Wird nämlich die gewonnene Phosphorsäure abgedampft und im Platintiegel geglüht, so löst sich nachher die rückständige verglaste Säure in kochendem Wasser vollkommen klar auf und enthält zwar keine Kalkerde, aber viel Bittererde. Wird die Auflösung abgedampft und in einer Platinschale eingekocht, bis sie syrupartig und endlich ganz dick wird, wobei sie Dämpfe ausgiebt, die ausser Wasser auch etwas Phosphorsäure enthalten, was ungefähr bei + 252° R. geschieht, so trübt sie sich plötzlich durch die Ausscheidung eines weissen Pulvers. Beim Abkühlen krystallisirt jetzt die Phosphorsäure unregelmässig nach Art des Krümelzuckers, sie löst sich aber leicht in kaltem Wasser auf, wogegen das weisse Pulver gänzlich ungelöst zurückbleibt, obwohl vor dem Abdampfen alles klar aufgelöst gewesen war. Wird das Erhitzen der Säure bis 252° R. ¼ oder ½ Stunde hindurch fortgesetzt, so ist die von dem weissen Pulver abfiltrirte Auflösung der Phosphorsäure völlig rein. Das weisse Pulver ist ein aus $Mg^2\dddot{P}^3$ bestehendes Salz und in kaltem Wasser wie in kalter Phosphorsäure ganz unlöslich.

Aus dem Obigen ergiebt sich, dass die Darstellung einer ganz reinen Phosphorsäure aus den thierischen Knochen mehrere Operationen und einen achtsamen Arbeiter erfordert, sie ist also auch nicht mehr in unserer jetzigen Pharmakopöe aufgenommen worden. Sie wird nur noch dargestellt, um sie sogleich zur Bereitung des phosphorsauren Natrons zu verwenden, wovon daher dort die Rede sein wird.

Die zum arzneilichen Gebrauche bestimmte Phosphorsäure soll jetzt nur allein durch Oxydation des Phosphors dargestellt werden, und zwar wird hierzu

Digitized by Google

das gewöhnliche Oxydationsmittel, die Salpetersäure, benutzt, von der bei einer Stärke von 1,200 spec. Gew. 12 Th. erforderlich, aber auch hinreichend sind, um 1 Th. Phosphor zu Phosphorsäure zu oxydiren. Man giesst also 12 Th. Salpetersäure in eine Tubulatretorte, die so geräumig ist, dass sie nur bis zum dritten Theile von der Säure erfüllt ist, bringt nun eine unlutirte Vorlage an und lässt nun durch den Tubulus den in Stücken zerschnittenen Phosphor in die Säure fallen, worauf man das Sandbad gelinde erhitzt. Hierbei giebt die Salpetersäure, NO^5, 3 At. Sauerstoff ab, durch welche der Phosphor, zu Phosphorsäure oxydirt, verbrannt wird, die übrigbleibende Stickstoffverbindung, das Stickstoffoxyd, NO^2, gasförmig entweicht, sogleich aber durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft zu salpetriger Säure wird, welche den Apparat mit rothem Dampfe erfüllt und zum Theil durch etwas unzersetzt mit übergehende Salpetersäure verdichtet wird, zum Theil entweicht. Das Erhitzen muss sehr vorsichtig geschehen, weil durch Einwirkung der Salpetersäure auf den Phosphor Wärme erzeugt wird, die, wenn sie durch äussere Wärme zu sehr unterstützt wird, sich so weit steigert, dass durch die heftige Gasentwickelung die Stückchen Phosphor auf die Oberfläche der Flüssigkeit getrieben werden, sich hier entzünden und mit Heftigkeit brennen, so dass dadurch ein Zerspringen der Retorte herbeigeführt werden kann. Will man sich dagegen sichern, so kann man die Phosphorsäure nur nach und nach der Säure hinzusetzen, so dass man nicht eher von Neuem Phosphor einträgt, als bis die vorigen Stücke aufgelöst sind, oder man kann auch die Salpetersäure mit der Hälfte destillirten Wassers verdünnen und die so verdünnte Säure bis zum gelinden Kochen erhitzen, in welchem sie so lange erhalten wird, bis aller Phosphor aufgelöst ist. Das in die Vorlage Ueberdestillirte in die Retorte zurückzugiessen, ist meistens nicht nöthig, da die vorgeschriebene Menge Salpetersäure vollkommen hinreicht zur Oxydation des Salpeters, auch bei gehöriger Regulirung des Feuers nur wenig überdestillirt, so dass sich dieser Oxydationsprozess, wenn nicht bedeutende Quantitäten Phosphorsäure bereitet werden sollen, in Ermangelung einer Tubulatretorte auch in einem gewöhnlichen Glaskolben ausführen lässt, ohne dass ein beachtenswerther Verlust an Salpetersäure, salpetriger und phosphoriger Säure dadurch herbeigeführt würde; wie es denn auch die vorige Pharmakopöe vorgeschrieben hatte.

Um den Phosphor von der höchst unbedeutenden Menge Eisen, die sich bisweilen darin findet, vorher zu befreien, hat GEISELER vorgeschlagen, 1 Th. Phosphor unter 4 Th. Wasser, dem man ½ Th. Salpetersäure zugemischt hat, zu schmelzen und umzuschütteln, worauf nach dem Erkalten die Flüssigkeit abgegossen und diese Operation noch zweimal wiederholt wird.

Die auf die obige Weise bereitete Säure enthält ausser der Phosphorsäure noch phosphorige Säure, Salpetersäure und salpetrige Säure. Phosphorige Säure wird im Anfange immer gebildet, und diese führt nicht selten während des Abdampfens eine zum zweiten Male eintretende heftige Reaction herbei, indem sie auf Kosten der noch unzersetzt vorhandenen Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydirt wird, wobei sich zuweilen zugleich selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt. Die Säure muss also in die Wärme gebracht, und um auch die flüchtige Salpetersäure und salpetrige Säure zu verjagen, durch Abdampfen concentrirt werden, bis ein darüber gehaltener mit Aetzammoniak befeuchteter Glasstab keine weissen Nebel entstehen macht. Das Abdampfen darf nicht in einem Glaskolben geschehen, weil die phosphorige Säure ein lange fortgesetztes Abdampfen nöthig macht und die dadurch sehr concentrirte Säure das Glas angreift, was nicht bei einer Porzellanschale und noch weniger bei einer Platinschale zu besorgen ist.

Der Säure, aus 2 Unzen Phosphor bereitet, sollen dann 24 Unzen Schwe-

Digitized by Google

felwasserstoffwasser zugesetzt werden, um die etwa beigemischte arsenige Säure, durch arsenhaltigen Phosphor in die Säure gebracht, indem Arsen und Phosphor gleichzeitig oxydirt wurden, als unlösliches gelbes Schwefelarsen abzuscheiden, welches die Flüssigkeit zuerst gelblich färbt, dann aber durch einen gelben Niederschlag sich aufhellt. Man kann auch ohne Nachtheil die durch Abdampfen concentrirte Säure mit destillirtem Wasser verdünnen und dann Schwefelwasserstoffgas hineinleiten, bis sie stark darnach riecht und eine durch Absetzen geklärte Probe davon nicht weiter verändert wird, welche Prüfung jedoch nicht unterlassen werden darf. Damit das etwa erzeugte Schwefelarsen sich vollständig ausscheide, muss die Flüssigkeit einige Tage hindurch an einem lauwarmen Orte hingestellt, hierauf filtrirt und im Sandbade bis zur völligen Verflüchtigung des überschüssigen Schwefelwasserstoffgases abgedampft werden, worauf sie mit destillirtem Wasser bis zum spec. Gew. von 1,130 verdünnt und nochmals filtrirt wird. Sie enthält dann in 100 Th. 16 Th. wasserfreie Säure.

Der Phosphor kann aber auch unmittelbar durch den Sauerstoff der Luft oxydirt werden, wenn er so stark erhitzt oder mit einem erhitzten oder brennenden Körper berührt wird, dass er sich entzündet und mit Flamme brennt, wozu man nur eine etwa 10 Zoll im Durchmesser haltende Glasglocke bedarf. Die Vorrichtung ist dann leicht getroffen. Man bringt in eine kleine Porzellanschale etwas Phosphor, entzündet diesen und stürzt sogleich eine Glasglocke darüber, die sich sogleich mit einem weissen Dampfe erfüllt, der sich bald an den Wandungen der Glocke als eine weisse, schneeartige Masse verdichtet und wasserleere Phosphorsäure ist. Diese zieht aber mit grosser Begierde Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliesst. Damit nichts von der zerflossenen Säure verloren gehe, ist es zweckmässig, die zur Aufnahme des Phosphors bestimmte kleine Porzellanschale auf Holz- oder Glasstäben ruhend in eine grosse Porzellanschale zu stellen, in welche dann die Glasglocke hohl zu stehen kommt, so dass der atmosphärischen Luft von unten her der Zutritt zum brennenden Phosphor gestattet ist, der jedoch durch öfteres Aufheben der Glocke noch befördert werden muss. Zu diesem Zwecke kann man ferner die Decke der Glocke zweimal durchbohren; die eine Oeffnung ist bestimmt, eine weite gebogene Glasröhre aufzunehmen, deren gebogenes Ende in ein

Becherglas ausmündet, welches so viel destillirtes Wasser enthält, dass die Mündung der Röhre es noch nicht berührt, jedoch nicht sehr weit davon entfernt ist. Durch den jetzt vorhandenen Luftzug wird die durch das Brennen des Phosphors erhitzte, ihres Sauerstoffs beraubte Luft, und mit ihr zugleich ein Theil des weissen Nebels, der erzeugten Phosphorsäure, durch die Glasröhre fortgeführt, letztere aber sogleich von der nahen Wasserfläche aufgesogen, so dass nichts verloren geht, weil dieses Wasser nachher zum Auflösen der Phosphorsäure verwendet wird. Die zweite kleinere, durch einen Korkpfropf verschliessbare Oeffnung dient dazu, nach und nach Phosphorstücke in die kleine Porzellanschale fallen zu lassen, so dass dieses von dem anderweitig beschäftigten Arbeiter als Nebenarbeit ausgeführt werden kann. Es ist jedoch nöthig, von Zeit zu Zeit die Glocke aufzuheben, damit eine möglichst vollständige Erneuerung des ganzen Luftinhalts der Glocke eintreten könne; dennoch kann die Bildung des rothen Phosphoroxydes nicht vermieden werden, welches ungelöst zurückbleibt, wenn man die gewonnene Säure in Wasser auflöst. Dieses rothe Oxyd, welches auch noch fein zertheilten Phosphor enthält, wird in der kleinen Porzellanschale im Sandbade unter Umrühren erwärmt, so dass es unter Funkensprühen grösstentheils zu Phosphorsäure verbrennt,

Digitized by Google

welche mit Wasser ausgezogen wird. Die aufgelöste Säure wird dann in einer flachen Porzellanschale leicht bedeckt einige Wochen lang an die Luft hingestellt, damit die noch etwa vorhandene phosphorige Säure sich auf Kosten des Sauerstoffs der Luft zu Phosphorsäure oxydiren könne, und bei der Prüfung keine phosphorige Säure mehr erkannt werden kann, oder besser mit Salpetersäure gekocht, abgedampft und wieder mit Wasser verdünnt. Dass auch diese Säure mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und auf das vorgeschriebene spec. Gew. gebracht werden müsse, ist kaum nöthig zu erwähnen.

Die Phosphorsäure ist eine klare farblose Flüssigkeit, völlig geruchlos, von starkem, angenehm saurem Geschmacke. Sie ist eine der stärkeren Säuren. Im aufgelösten Zustande weicht sie der Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure, allein bei höherer Temperatur treibt sie dieselben aus, weil die nicht flüchtige Phosphorsäure unaufhörlich durch ihre Masse fortwirkt, wogegen die von ihr ausgetriebenen Theile der andern Säuren in ihrer Masse vermindert werden, bis auch die letzten Theile derselben durch die Hitze verjagt werden. Die Phosphorsäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das einmal von ihr aufgenommene Wasser kann nicht mehr durch Hitze vollständig ausgetrieben werden. Wird Phosphorsäure abgedampft und zuletzt in einem offenen Platintiegel bis zum Glühen erhitzt, so fängt sie an als sichtbarer Rauch abzudunsten. Es ist eine nicht ungewöhnliche Erscheinung, dass Säuren, welche Schmelzung bei Glühhitze vertragen, sich in geringer Menge mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Durch Auflegung des Deckels wird dies verhindert und die Hitze kann alsdann bis zum Weissglühen gesteigert werden, ohne dass die Säure ins Kochen geräth. Dabei verliert sie Wasser, und zwar um so mehr, je länger die Hitze anhält. Nach dem Erkalten bildet sie dann eine harte, farblose, glasähnliche Masse, *Acidum phosphoricum siccum s. glaciale*, welche in öffner Luft zerfliesst und sich leicht in Wasser auflöst, wobei sie sich stark erhitzt. Das Schmelzen der Säure darf eben so wenig in Thon- oder Porzellantiegeln als in Glasgefässen geschehen, weil sie dann Kalkerde, Thonerde und Kieselerde mit sich verbindet und dann nach dem Erkalten kaum noch in Wasser löslich ist. In Silbertiegeln wird die Säure fast immer silberhaltig, so dass nur Platintiegel zum Schmelzen der Säure geeignet sind. Allein auch diese können dadurch verdorben werden. Enthält nämlich die Säure brennbare Substanzen, z. B. hineingefallene Kohle, Papier u. dergl., so reduciren diese zwar für sich nicht die Phosphorsäure, allein an den Punkten, wo sie mit dem Platin in Berührung ist, entsteht, in Folge der Verwandschaft des Metalls zum Phosphor, eine Zersetzung, und es bildet sich Phosphorplatin, und wenn sich dieses durch das Platin hindurch ausbreitet, so bekommt der Tiegel beim Erkalten Risse. Hat man so etwas zu befürchten, so vermischt man die Phosphorsäure mit etwas concentrirter Schwefelsäure, die eher als die Phosphorsäure zersetzt wird und deren Ueberschuss dann leicht verjagt werden kann.

Bei der Prüfung der officinellen Phosphorsäure hat man auf folgende mögliche Verunreinigungen zu achten: Salpetersäure, von der etwas zurückgeblieben sein kann, wenn das Abdampfen nicht lange genug fortgesetzt worden war. Sie ist beim Erhitzen der Phosphorsäure zum Theil am Geruch, zum Theil an der sauern Reaction der entweichenden Dämpfe auf blaues Lackmuspapier erkennbar, sicherer aber daran, dass beim Erhitzen der Säure in einer Retorte Salpetersäure überdestillirt, die an ihrem chemischen Verhalten und an der verpuffenden Eigenschaft des damit gebildeten Kalisalzes auf Kohle erkannt wird. Enthielt die Säure zugleich noch phosphorige Säure, so gehen neben der Salpetersäure zugleich rothe Dämpfe über, weil die erstere in der Wärme sich auf Kosten der letzteren zu Phosphorsäure oxydirt und das dadurch entstandene

Digitized by Google

Stickstoffoxydgas in Berührung mit der Luft die bekannten rothen Dämpfe bildet. Diese Dämpfe können aber auch von der als solche in der Phosphorsäure enthaltenen salpetrigen Säure herrühren. Salpetersäure, wie auch salpetrige Säure werden noch daran erkannt, dass man, nach WACKENRODER, die zu prüfende Säure mit dem 3 bis 4fachen Volumen concentrirter Schwefelsäure vermischt und eine frisch bereitete Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul aufgiesst; an den Berührungsflächen wird dieselbe schwarzbraun, welche Farbe aber beim Umschütteln verschwindet. Phosphorige Säure, die sich schon durch ihren eigenthümlichen Geruch verräth, bringt folgende Reactionen hervor: wird die Säure mit ein wenig rothem Quecksilberoxyd geschüttelt, so erzeugt sich zuerst ein weisses Salz, welches dann aber grau und zuletzt als reguliniches Quecksilber erscheint, dadurch entstanden, dass die phosphorige Säure dem Oxyde den Sauerstoff entzogen und dasselbe zu Metall reducirt hat. Noch empfindlicher ist die von WÖHLER angegebene Probe: man mischt zu der Phosphorsäure etwas in Wasser aufgelöste schweflige Säure und erhitzt; war phosphorige Säure vorhanden, so fängt sich bald an etwas Schwefel abzusetzen aus der durch die phosphorige Säure reducirten schwefligen Säure, und der Niederschlag wird, wenn zugleich arsenige Säure zugegen gewesen war, eine gelbe Farbe — Schwefelarsen — zeigen. Auf phosphorige Säure ist das von WACKENRODER empfohlene salpetersaure Silberoxyd dadurch ein Reagens, dass die phosphorige Säure reducirend auf Silberoxyd wirkt und dadurch ein fast schwarzer Niederschlag erzeugt wird, wobei aber natürlich die Säure frei von organischen Substanzen sein muss. Schwefelsäure. In die aus dem Phosphor bereitete Säure kann sie dadurch gelangt sein, dass der Phosphor etwas Schwefel (wie Arsen) enthalten hatte, oder dass das Schwefelwasserstoffgas, mit welchem die Säure behandelt worden war, nicht vollständig durch Erwärmen ausgetrieben wurde und sich in Berührung mit der Luft zuerst in unterschweflige Säure und zuletzt in Schwefelsäure verwandelte. Die aus den thierischen Knochen gewonnene Phosphorsäure kann nach ihrer Bereitungsweise sehr leicht Schwefelsäure enthalten. Aufgelöste Barytsalze erzeugen stets in der verdünnten Phosphorsäure Niederschläge, weil der phosphorsaure Baryt ein schwer lösliches Salz ist, aber diese Niederschläge werden durch einige Tropfen Salpetersäure leicht und vollständig aufgelöst, wenn sie allein aus phosphorsaurem Baryt bestanden; bleibt ein Theil des Niederschlages ungelöst, so ist dieser Schwerspath, schwefelsaurer Baryt. Salzsäuregehalt, wenn eine salzsäurehaltige Salpetersäure angewandt wurde, wird durch Silbersolution entdeckt, indem dann in Salpetersäure unlösliches Chlorsilber entsteht. Ammoniak wird in der aus den Knochen bereiteten Säure sich finden, wenn dieselbe zur Ausscheidung der phosphorsauren Kalkerde mit Ammoniak übersättigt und nachher nicht lange genug erhitzt worden war, um das Ammoniak wieder auszutreiben. Mit Aetzkali übersättigt wird eine solche Säure Ammoniakdämpfe entwickeln, die sich durch den Geruch und durch die weissen Nebel erkennen lassen, welche ein darüber gehaltener, mit Salzsäure befeuchteter Glasstab sichtbar macht. Eine aus den Knochen bereitete und nicht weiter gereinigte Phosphorsäure wird in der wässrigen Auflösung durch Zusatz von Alkohol sogleich getrübt durch die ausscheidende phosphorsaure Kalkerde, was auch erfolgt, wenn man die Säure mit Kali, Natron oder Ammoniak neutralisirt. Ist der Niederschlag in Salpetersäure oder Salzsäure auflöslich, so bestand er nur aus phosphorsaurer Kalkerde; bleibt ein Theil ungelöst, wird dieser aber durch Aetzkali aufgelöst, so ist dies Thonerde, und was dann noch zurückbleibt, Kieselerde, beide von den Geschirren herrührend, in welchen die Säure zu weit abgedampft oder geschmolzen worden war. Sicherer wird die Kieselerde noch dadurch erkannt,

Digitized by Google

dass, wenn man die kalische Auflösung in einer Porzellanschale bis zur Trockne abdunstet und die trockne Masse wieder in Wasser auflöst, ein körniger sandiger Rückstand bleibt. Metallische Beimischungen werden durch Schwefelwasserstoffgas angezeigt. Entsteht hierdurch ein gelber Niederschlag, so ist dieser Schwefelarsen, und die Phosphorsäure war durch arsenige Säure verunreinigt. Ist der Niederschlag braun oder schwarz gefärbt, so kann er Schwefelzinn oder Schwefelkupfer, von den Gefässen, in welchen die Knochen mit der Schwefelsäure gekocht wurden, oder auch Schwefelblei, von der Bereitungsweise herrührend, sein. Bei Zinngehalt wird in der Säure durch Goldchlorid Cassius's Purpur, bei Kupfergehalt durch Blutlaugensalz blutrothe Färbung erzeugt. War der Niederschlag Schwefelblei (wenn die Säure aus phosphorsaurem Bleioxyd abgeschieden worden), so entsteht, wenn der Niederschlag mit Salpetersalzsäure, Königswasser, gekocht wird, in der sauern Flüssigkeit unlösliches Chlorblei, welches zurückbleibt, wenn man den gewöhnlich noch beigemischten, nicht zu Schwefelsäure oxydirten Schwefel verbrennt.

Die Phosphorsäure wird mit Syrup versüsst und mit Wasser verdünnt innerlich gegeben, wobei man am besten alle Salze, als *Kali tartaricum*, *Kali aceticum*, *Tartarus natronatus* u. s. w. und durchaus alle Erd- und Metallsalze vermeidet.

An der Phosphorsäure hat man ein bemerkenswerthes chemisches Verhalten beobachtet, welches den Chemikern lange Zeit entgangen war. Wenn nach der bisherigen Annahme die Phosphorsäure sich mit einer Auflösung von Eiweiss in allen Verhältnissen vermischen lässt, ohne dass das Albumin dadurch coagulirt wird, wie dies durch Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure geschieht, so fand Engelhart dagegen, dass diese Angabe unrichtig sei, indem er auch durch Phosphorsäure eine Coagulation des Albumins eintreten sah. Bald darauf überzeugte er sich, dass diese Eigenschaft nur der durch Verbrennen des Phosphors bereiteten Säure zukomme, welche sie nicht mehr zeigte, wenn sie einige Tage lang in Wasser aufgelöst gewesen war, was auch von der auf nassem Wege bereiteten Säure gilt.

Einige Zeit nachher machte Clarke die Erfahrung, dass das geglühte phosphorsaure Natron nach der Wiederauflösung in Wasser andere Eigenschaften besitzt, als vor dem Glühen. Er bemerkte, dass das gewöhnliche Salz, welches viel Krystallwasser enthält und dasselbe sehr leicht durch Verwittern verliert, dennoch 1 At. Wasser mit einer solchen Kraft zurückhält, dass es erst beim Glühen daraus weggeht, und dass das Salz, so lange dieses Wasseratom nicht daraus entfernt worden ist, sich nach dem Wiederauflösen unverändert zeigt, dass man aber, wenn dieses Wasseratom daraus ausgetrieben worden ist, ein phosphorsaures Natron mit veränderten Eigenschaften hat, dessen Säure er Pyrophosphorsäure (von πῦρ, Feuer) nannte.

Clarke's Angaben veranlassten eine ausführlichere Untersuchung über diesen Gegenstand von Graham, aus welcher hervorging, dass Phosphorsäure und phosphorsaure Salze in 3 verschiedenen Modificationen erhalten werden können, von denen die erste die durch die Verbrennung des Phosphors gebildete Säure ist und welche die sauren phosphorsauren Salze nach dem Glühen enthalten; die zweite ist in der von Clarke entdeckten Modification des phosphorsauren Natrons enthalten, und die dritte ist die auf nassem Wege dargestellte Phosphorsäure und ist in den aus ihr hervorgehenden Salzen enthalten. Nach Graham liegt der wesentliche Unterschied in den chemischen Eigenschaften dieser Säuren darin, dass sich die erstere mit 1 At. der Basen, welche 1 At. Sauerstoff enthalten, zu neutralen Salzen verbindet, die zweite mit 2 und die dritte mit 3 At. Basis. Er unterscheidet sie demnach durch die Benennungen: ein-,

Digitized by Google

zwei- und dreibasische Phosphorsäure, Berzelius durch *a*, *b* und *c* Phosphorsäure. In allen ist die Phosphorsäure selbst unverändert enthalten.

Diese reine wasserleere Phosphorsäure kann nur allein durch Verbrennen in trocknem Sauerstoffgase oder getrockneter atmosphärischer Luft gebildet werden, indem man die zum Verbrennen des Phosphors dienende Luft durch ein Rohr mit Chlorcalcium streichen lässt, ehe sie in den Ballon gelangt, aus dem die ihres Sauerstoffs beraubte Luft wieder entfernt werden muss. Die so erhaltene Säure bildet ein weisses lockeres Pulver, in welchem sich unter dem Vergrösserungsglase keine Spur von Krystallisation entdecken lässt. Es lässt sich stark zusammendrücken. Das Verhalten dieser wasserleeren Säure in höherer Temperatur ist nicht mit Sicherheit bekannt. Scheele hat sie als flüchtig bezeichnet und auch Davy von ihr angegeben, dass sie zuerst schmelze und sich dann unter der Glühhitze verflüchtige. Sie ist sehr geneigt, sich mit Wasser zu verbinden, daher sie sich nur mit grosser Vorsicht gegen die Feuchtigkeit der Luft geschützt aufbewahren lässt, und einmal damit verbunden nicht mehr wasserleer dargestellt werden kann. Lässt man sie in Wasser fallen, so entsteht ein Zischen, wie durch ein eingetauchtes glühendes Eisen, in Folge der Hitze, welche dabei in den Berührungspunkten zwischen Säure und Wasser entsteht.

Die wasserleere Phosphorsäure ist $\dot{P}O^5 = \dddot{P} = 892{,}285$, und besteht aus 43,96 Phosphor und 56,04 Sauerstoff.

Die dreibasische Phosphorsäure, dreibasisches phosphorsaures Wasser, Phosphorsäuretrihydrat, $\dot{H}^3\dddot{P} = 1229{,}725$, enthält in 100 Th.: Phosphorsäure 72,56 und 27,44 Wasser.

Zu einer warmen Auflösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons wird eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd so lange hinzugesetzt, als ein Niederschlag entsteht, wozu etwas mehr als das gleiche Gewicht essigsaures Bleioxyd erforderlich ist. Das gefällte phosphorsaure Bleioxyd wird ausgewaschen, in kaltes Wasser gerührt und durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Der Ueberschuss desselben wird durch Erwärmen entfernt und die Flüssigkeit abfiltrirt. Wird die durch Abdampfen concentrirte Säure unter der Luftpumpe über Schwefelsäure gestellt, so erhält man sie in dünnen Platten krystallisirt, welche ausserordentlich leicht zerfliessen. In einer Hitze bis zu 203° C. (= 162,4° R.) wird das Trihydrat zu einem Gemisch von Bihydrat und Monohydrat; wird die Hitze bis zum Rothglühen gesteigert und die Säure einige Zeit hindurch in dieser Temperatur erhalten, so wird ihr Wassergehalt bis auf 1 At., ja selbst bis auf noch weniger, herabgebracht, wobei zugleich viel von dem Hydrat in Dampfgestalt entweicht, aber alles Wasser kann ihm nicht entzogen werden.

Diese Säure ist es, welche auf nassem Wege erhalten wird, sei es aus dem Phosphor durch Oxydation desselben mittelst Salpetersäure, oder sei es aus den thierischen Knochen durch Schwefelsäure ausgeschieden. Sie bildet mit den Basen stets Salze, welche, indem das basische Wasser durch die stärkere Base verdrängt wird, auf 1 Aeq. Phosphorsäure 3 Aeq. Base enthalten. Es sind dies die gewöhnlichen längst bekannten phosphorsauren Salze, in denen aber 1 Aeq. Base durch 1 Aeq. basisches Wasser ersetzt werden kann, welches sich durch Hitze austreiben lässt, z. B. in dem gebräuchlichen phosphorsauren Natron. Bezeichnend für diese Säure ist das dreibasische phosphorsaure Silberoxyd durch seine gelbe Farbe, welches als gelber Niederschlag erhalten wird, wenn das gewöhnliche phosphorsaure Natron oder die durch eine Base neutralisirte Säure mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wird. Weder die Säure noch die Salze erleiden beim Aufbewahren oder beim Kochen eine Veränderung.

Digitized by Google

Zweibasische Phosphorsäure, zweibasisches phosphorsaures Wasser, Phosphorsäurebihydrat, Pyrophosphorsäure, $\dot{H}^2\dot{\dot{P}}$ = 1147,25, besteht aus 79,95 Säure und 20,05 Wasser.

Wird das gewöhnliche phosphorsaure Natron der Rothglühhitze ausgesetzt, dann in Wasser aufgelöst, wie vorhin mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und das Bleisalz durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so erhält man eine Flüssigkeit, die Phosphorsäurebihydrat ist. Man darf sie nicht erwärmen, um das überschüssige Schwefelwasserstoffgas zu entfernen, sondern muss sie in einer flachen Schale 24 Stunden hindurch stehen lassen. Mit Natron neutralisirt giebt sie zweibasisches, pyrophosphorsaures Natron, bildet überhaupt mit Basen Salze, welche auf 1 Aeq. Säure 2 Aeq. Base enthalten, giebt also auch mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag von zweibasischem phosphorsaurem Silberoxyd, welches weiss ist. Eine verdünnte Auflösung dieser Säure kann Monate hindurch aufbewahrt werden, ohne dass sie eine Veränderung erleidet; setzt man sie aber einige Zeit lang einer höheren Temperatur aus, so verwandelt sie sich in die gewöhnliche dreibasische Säure.

Einbasische Phosphorsäure, einbasisches phosphorsaures Wasser, Phosphorsäuremonohydrat, Metaphosphorsäure. $\dot{H}\dot{\dot{P}}$ = 1094,75. In 100 Th. enthält sie 88,83 Phosphorsäure und 11,17 Wasser.

Zu einer Auflösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons wird eine Auflösung der gewöhnlichen Phosphorsäure, 1 Aeq., hinzugesetzt, bis durch Chlorbaryum keine Fällung mehr entsteht. In der Flüssigkeit ist jetzt zweifach phosphorsaures Natron, $\dot{N}a^2\dot{H}\dot{\dot{P}} + \dot{H}^3\dot{\dot{P}}$, enthalten, welches nur bei Winterkälte krystallisirt erhalten werden kann. Wird die Auflösung abgedampft und das Salz bis zum Rothglühen erhitzt, so geht sämmtliches basisches Wasser davon und das zurückbleibende Salz ist $\dot{N}a^2\dot{\dot{P}}^2 = {}_2\dot{N}a\dot{\dot{P}}$. Wird dasselbe auf die vorhin beschriebene Weise behandelt, so erhält man in der Flüssigkeit das erste Hydrat der Phosphorsäure, die einbasische Säure. Die geschmolzene glasige Phosphorsäure besteht zum grössten Theile aus diesem ersten Hydrat. Dasselbe wird dadurch charakterisirt, dass es in einer Auflösung von Eiweiss einen weissen Niederschlag hervorbringt und dass es in den Auflösungen der Erd- und Metalloxydsalze Niederschläge erzeugt, welche durch ihre zähe, halbflüssige Beschaffenheit ausgezeichnet sind. Alle diese Salze enthalten nur 1 Aeq. Base auf 1 Aeq. Säure, wie das Hydrat der Säure selbst. GRAHAM nennt sie metaphosphorsaure Salze. Die einbasische Phosphorsäure verwandelt sich beim Kochen der Auflösung sehr schnell in die dreibasische Säure.

Acidum pyrolignosum crudum: *Rohe Holzsäure.*

(Acidum pyroxylicum crudum. Acidum ligni empyreumaticum. *Brenzliche Holzsäure.*)

Eine bräunliche oder braune Flüssigkeit von brenzlichem Geruche, Essigsäure, wie auch Kreosot und andere Producte der trocknen Destillation enthaltend. Sie wird aus verschiedenen Hölzern, vorzüglich den härtern, durch trockne Destillation bereitet.

Acidum pyrolignosum rectificatum. *Rectificirte Holzsäure.*

Rohe Holzsäure werde in eine Glasretorte geschüttet und bei ge-

Digitized by Google

lindem Feuer destillirt, bis drei Viertel übergegangen sind. Bewahre sie in gut verschlossenen Gefässen.

Sie sei von gelblicher Farbe.

Die in dieser Flüssigkeit enthaltene Säure ist die Essigsäure, die aber hier nicht Product eines Gährungsprocesses, wie bei dem rohen Essig, sondern Product einer Zersetzung des Holzes ist, welches in eisernen Retorten einer starken Rothglühhitze ausgesetzt wird, so wie überhaupt diese Säure bei Verkohlung der Vegetabilien aus ihren elementaren Bestandtheilen gebildet wird. Sehr häufig wird die Holzsäure aber auch als Nebenproduct gewonnen, indem beim Verkohlen des Holzes in den Kohlenmeilern diese mit einem Destillirhelme versehen werden. Als Bestandtheile dieser Flüssigkeit finden wir die gewöhnlichen Producte der trocknen Destillation, welche, ausser den entweichenden gasförmigen Substanzen und der rückständigen Kohle, in einer wässerigen sauren Flüssigkeit, brenzlichem Oel und in einer geringen Menge des sogenannten Holzspiritus, einer dem Weingeist analogen Verbindung, bestehen. Das im Anfange farblos und dünnflüssig übergehende brenzliche Oel wird später gelb, braun, ja sogar schwarz, und in demselben Masse immer dickflüssiger, Theer, und hierdurch wird die mitübergehende wässerige Flüssigkeit, die durch die trockne Destillation gleichzeitig erzeugte Essigsäure enthaltend, gleichfalls braun gefärbt, da das brenzliche Oel und die in demselben enthaltenen anderweitigen Substanzen, von denen weiter unten die Rede sein wird, zum Theil von der sauren Flüssigkeit aufgelöst werden. Durch diese aufgelösten Substanzen erhält die Holzsäure sehr bemerkenswerthe, von denen einer verdünnten Essigsäure von gleicher Stärke sehr abweichende Eigenschaften, nämlich die, auf den lebenden thierischen Organismus höchst nachtheilig zu wirken, so dass bei den von Berres (Ueber die Holzsäure und ihren Werth. 1823) angestellten Versuchen die bei weitem meisten Thiere diesen Versuchen unterlagen, und von nicht bedeutenden Gaben der rohen Holzsäure schnell, ja plötzlich getödtet wurden. Eine andere höchst ausgezeichnete Eigenschaft der rohen Holzsäure ist ihre fäulnisswidrige Kraft. Fleisch, welches einige Stunden darin gelegen hat, trocknet nachher in der Luft, ohne zu faulen, wird aber hart und zähe, so dass es nicht mehr als Speise dienen kann. Diese Eigenschaft ist schon den Aegyptern bekannt gewesen, denn das *Cedrium*, womit nach Diodor, Herodot und Plinius die ägyptische Balsamirung der Verstorbenen vorzugsweise geschah, wurde eben so bereitet, wie bei uns die Holzsäure in den Theeröfen, wofür besonders eine Stelle in Plinius' *Historia naturalis*, Lib. XVI. §. 21. als Beweis gelten kann: *Pix liquida in Europa ex teda (Pinus sylvestris) coquitur, navalibus muniendis multosque alios ad usus. Lignum eius concisum furnis, undique igne extra circumdato, fervet; primus sudor aquae modo fluit canali, hoc in Syria Cedrium vocatur, cui tanta vis est, ut in Aegypto corpora hominum defunctorum eo perfusa serventur.* Dieses war aber nicht die einzige Art des Balsamirens bei den Aegyptern, sondern diese hatten nach Minutoli nicht, wie Herodot berichtet, nur drei, sondern fünf Arten des Mumisirens: 1) die mit aromatischen Harzen und Specereien; 2) die mit Cedrium ausgespritzten; 3) die mit Syrmia injicirten und mit Natron imprägnirten; 4) die mit Salz; 5) die mit blosser Asche ausgefüllten und ausgetrockneten Mumien.

Auch in der Heilkunst hat die rohe Holzsäure Anwendung gefunden, um in Krebsschäden die Verderbniss und den dadurch entstehenden üblen Geruch zu verhindern. Ebenso ist dieselbe empfohlen worden (Dingl. polytechn. Journ.

Digitized by Google

XLVI. 1832. 383), um Schiffbauholz, anderes Bauholz, Pfähle, Segeltuch u. s. w. vor dem Verderben zu schützen.

Die rohe Holzsäure ist bereits als ein Product von der trocknen Destillation bezeichnet. Unter trockner Destillation versteht man einen Zerstörungsprozess von Stoffen, die nicht unverändert verflüchtigt werden können und welcher auf die Weise bewerkstelligt wird, dass man die Stoffe in einem Destillationsapparate, ohne dass die Luft hinzutreten kann, einer allmählig steigenden Temperatur aussetzt. Die Wirkung besteht in der Umwandlung des erhitzten Stoffes in einen oder mehrere flüchtige Körper und in einen oder mehrere nicht flüchtige. Wird eine organische Substanz, z. B. Zucker, Stärke, Harz, Holz, zuvor von allem ohne Zersetzung austreibbaren Wasser befreit, der trocknen Destillation unterworfen, so schmelzen einige, gerathen in Fluss und kommen dann ins Sieden, wogegen andere nicht schmelzen. Zuerst geht bei der Einwirkung der Wärme in die Vorlage eine Flüssigkeit über, die anfänglich farblos ist, dann gelblich wird; bei steigender Temperatur werden die Dämpfe rauchig, das Destillat immer mehr gefärbt und durch den Tubulus der Vorlage entweichen rauchige Gase. Zu der Flüssigkeit mischen sich nun ölige Tropfen, anfangs dünnflüssig und wenig gefärbt, dann immer gefärbter und von dickerer Consistenz, so dass sich der Retortenhals allmählig mit einer zähen, schwarzen, pechähnlichen Substanz anfüllt, die kaum mehr fliesst, wenn sie nicht von Aussen erhitzt wird. So lange die Zerstörung in der Retorte fortgeht, erhält sich die Vorlage warm und muss künstlich abgekühlt werden; gegen das Ende fängt sie an zu erkalten, und wenn die Masse in der Retorte glüht, ist sie ganz erkaltet. Von den meisten, z. B. den oben genannten, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Pflanzenstoffen ist die überdestillirte wässerige Flüssigkeit sauer von der entstandenen Essigsäure. Enthielt der Pflanzenstoff zugleich Stickstoff, so vereinigt sich dieser mit dem Wasserstoffe zu Ammoniak und die überdestillirte Flüssigkeit enthält nun essigsaures Ammoniak. Findet sich aber in dem Pflanzenstoffe eine grössere Menge eines Alkalis, oder war dieses beigemengt worden, so verbindet sich der meiste Stickstoff mit Kohlenstoff zu Cyan, welches mit dem metallischen Radicale des Alkalis verbunden in der Retorte zurückbleibt. Ist die Pflanzensubstanz sehr stickstoffreich, wie Pflanzenleim, Pflanzeneiweiss, Coffein, so ist die überdestillirte Flüssigkeit alkalisch von kohlensaurem Ammoniak, und sie giebt ganz dieselben Producte, wie die meisten an Stickstoff reichen thierischen Substanzen; auch die brenzlichen Oele sind von denen verschieden, die erhalten werden, wenn die Flüssigkeit sauer ist.

Die allgemeineren Producte von der trocknen Destillation sind: Brandöl, Brandharz, die saure Flüssigkeit mit darin gelöstem Brandextract, die gasförmigen Producte und die zurückbleibende Kohle. Aus jenen Producten sind verschiedene eigenthümliche Körper abscheidbar.

Das Brandöl ist zu Anfange der Destillation farblos und dünnflüssig, wird aber späterhin gelb und endlich braun, ja sogar schwarz, und in demselben Masse immer dickflüssiger, so dass das, was zuletzt übergeht, nach dem Erkalten der Retorte im hintern Theile des Halses meist in starrer Form gefunden wird. Wenn das pechartige Oel Gelegenheit hat, sich mit dem zuerst übergegangenen zu mischen, so wird es von diesem aufgelöst und man erhält ein braunes Oel, welches einige Consistenz besitzt, falls die Menge des Pechs bedeutend war. Wird dieses von der zugleich übergegangenen wässrigen Flüssigkeit abgeschieden und für sich der Destillation unterworfen, so geht zuerst bei einem niedern Siedepunkte etwas farbloses Oel über; dann aber treten, während der Siedepunkt steigt, wieder durchaus dieselben Erscheinungen, wie bei der ersten Destillation, auf. Das Oel färbt sich gelb, dann braun und endlich

Digitized by Google

schwarz, wobei es die Consistenz des Pechs annimmt. In der Retorte bleibt Kohle zurück und mit dem Oele geht zugleich etwas braunes saures Wasser über. Wenn man das braune consistente brenzliche Oel mit Wasser destillirt, so geht ein flüchtiges und dünnflüssiges aber gelbes Oel über, welches, um es farblos zu erhalten, ein paar Mal mit Wasser umdestillirt werden muss; und in der Retorte bleibt, neben dem noch nicht überdestillirten Wasser, ein schwarzes durchaus nicht flüchtiges Pech zurück, welches in seinen äussern Eigenschaften sehr viel Aehnlichkeit mit den Pflanzenharzen hat. Das braune schwerflüssige brenzliche Oel ist also, seiner Zusammensetzung nach, den natürlichen Balsamen ähnlich, denn es besteht, wie diese, aus einem oder zwei, vielleicht auch mehreren, flüchtigen, farblosen oder schwach gelben Oelen, die hier wie dort nicht für sich allein, wohl aber in Gemeinschaft mit Wasserdämpfen, durch Destillation abgeschieden werden können, und aus einem oder mehreren, durch Einwirkung der Hitze gebildeten braunen oder schwarzen Harzen, welche für sich nicht flüchtig sind, aber gemeinschaftlich mit dem Oele theilweise überdestillirt werden können.

In dem brenzlichen Oele sind also die beiden Bestandtheile, Oel und Harz, zu sondern. Das Oel nennt Berzelius Brandöl (Pyrelain und Pyrostearin) und das Harz Brandharz (Pyrretin).

Das Brandöl begreift eine grosse Anzahl flüchtiger Oele von ungleichen physikalischen Eigenschaften und Bestandtheilsverhältnissen, je nach dem Stoffe, aus welchem es erhalten worden ist, denen aber folgende Eigenschaften gemeinsam sind. Mehrentheils sind sie dünnflüssig, farblos oder schwach gelblich. Sie besitzen gewöhnlich einen sehr unangenehmen, an starren Körpern lange haftenden Geruch und einen eigenthümlichen, widrigen, brennenden Geschmack. Sie lassen sich leicht entzünden und brennen mit heller und russender Flamme. Sie verdunsten in atmosphärischer Luft, und dieser beigemischt, geben sie ihr zuweilen die Eigenschaft mit Flamme zu brennen, wenn sie zu einer feinen Oeffnung herausströmt und durch einen brennenden Körper entzündet wird. Hinsichtlich ihres Verhaltens an der Luft theilen sie sich in zwei Arten. Ein Theil wird unter Absorption von Sauerstoff dunkler und allmählig in ein dunkles oder schwarzes Harz verwandelt. Dasselbe geschieht augenblicklich, wenn man das Oel mit einer warmen, neutralen und etwas concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd schüttelt, wobei dieses von dem Oele zu Oxydulsalz reducirt wird. Ein anderer Theil dagegen verändert sich sehr unbedeutend an der Luft, kann daher lange unverändert aufbewahrt werden und lässt sich mit schwefelsaurem Eisenoxyd sowohl schütteln als kochen, ohne dadurch in Harz verwandelt zu werden. Sie lösen sich bisweilen schwer in Alkohol, aber leicht in Aether, in fetten und flüchtigen Oelen, werden auch von concentrirter Schwefelsäure gelöst, welche mit ihnen chemische Verbindungen bildet, von ähnlicher Natur wie die Aetherschwefelsäure (s. Aether). Durch Salpetersäure werden sie in harzähnliche Körper verwandelt. Von Alkalien werden einige aufgelöst, andere nicht. Mit Ammoniak geben sie Emulsionen, welche sich lange halten. Sie lösen Harze auf und könnten, wenn nicht ihr widriger und lange anhaltender Geruch davon abhielte, zu Firnissen angewandt werden. Sie lösen Caoutchouc auf und lassen es nach Verdunstung in der Wärme mit allen seinen Eigenschaften zurück; enthalten sie aber Brandharz oder verharzbares Brandöl, so entsteht eine weisse klebrige Verbindung von Caoutchouc mit dem Brandharze, welche lange klebrig bleibt.

Das Brandharz macht eine grosse Classe von Verbindungen aus, welche Harzen ähnlich sind, und, wie es scheint, mehr als andere Körper, durch den Einfluss ganz schwacher chemischer Verwandschaften Veränderungen in ihrer

Digitized by Google

Zusammensetzung unterworfen sind. Die Brandharze theilen sich in zwei Classen. Die eine derselben wird bei denjenigen trocknen Destillationen gebildet, bei denen eine saure, Essigsäure enthaltende, Flüssigkeit entsteht; diese sind Verbindungen der Brandharze mit Essigsäure und bestehen öfters aus einem Gemisch von mehreren, oder erweisen sich so, wenn sie mit Reagentien behandelt werden. Die andere Classe entsteht, wenn die Flüssigkeit wenig oder gar keine Essigsäure enthält, oder mehr Ammoniak, als die Essigsäure sättigen kann.

Zu den sauren Brandharzen gehört z. B. das vom Birkenholze. Sobald es durch Destillationen mit Wasser von allem Brandöle befreit ist, besitzt es alle Eigenschaften des gewöhnlichen Pechs. Es ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft fest und bricht mit glasigem Bruche. Es ist schwarz und glänzend, geht im Wasser unter, röthet feuchtes Lackmuspapier, erweicht durch die Wärme der Hand und lässt sich formen, ohne dabei an den Fingern zu kleben, wenn es nicht zu warm wird, und riecht wie Pech. Das Wasser, welches nach dem Abdestilliren des Brandöls über dem Harze zurückbleibt, ist gelb, röthet Lackmuspapier und schmeckt zusammenziehend und bitter. Wird es abgedunstet, so setzt sich anfangs nichts ab, aber was an den Rändern des Gefässes eintrocknet, ist ein Harz, welches sich wenig oder gar nicht mehr in Wasser auflöst. Die Flüssigkeit bleibt bis gegen das Ende klar, wo sie beim Vermischen mit Wasser sich trübt und ein weiches Harz absetzt, welches sie auch bei Verdunstung in gelinder Wärme zurücklässt. Die Ursache dieses Verhaltens liegt darin, dass das Harz Essigsäure chemisch gebunden enthält, dass das Wasser beim Kochen diese Verbindung bis zu einem gewissen Grade zersetzt, dass eine Verbindung von wenig Harz mit mehr Säure in Wasser löslich ist und dass beim Abdunsten dieser Ueberschuss von Säure verfliegt und das Harz in einem weniger löslichen Sättigungsgrade zurückbleibt. Kocht man das Brandharz lange mit Wasser und wiederholt dies mehrmals mit frischem Wasser, so werden die Lösungen anfangs dunkelgelb und beim Erkalten trübe; die ersten röthen Lackmuspapier stark, die spätern röthen es nicht mehr, erhalten aber diese Eigenschaft, wenn man sie durch Abdunsten concentrirt. Sie fällen Bleizuckerlösung mit gelbgrauer Farbe. Das Brandharz verliert dabei gänzlich die Eigenschaft, auf freie Säure zu reagiren und besteht nur aus einem pulverförmigen schwarzbraunen Körper, der theils abgeschieden, theils eingehüllt ist in einen fetten und talgähnlichen, klebrigen Theil. Die wässrigen Lösungen geben nach dem Eintrocknen ein saures Harz. Das in Wasser Ungelöste löst sich nun weit schwerer als zuvor in Alkohol; die Lösung röthet Lackmuspapier nicht. In kohlensaurem Natron und Wasser löst es sich schwierig. Behandelt man das Brandharz, nach dem Abdestilliren des Oels, mit Alkohol, so wird es von demselben ganz leicht gelöst. Die Lösung ist schwarz und lässt nach dem Filtriren ein dunkelbraunes Pulver ungelöst, welches nach dem Waschen und Trocknen graubraun wird. Es ist zart und fein anzufühlen, unlöslich in Wasser, Aether und Ammoniak und löst sich nicht einmal beim Kochen in kohlensaurem Alkali. Es röthet nicht das Lackmuspapier. Es schmilzt nicht, giebt aber bei der trocknen Destillation von Neuem ein braunes zähes Brandharz und hinterlässt eine zusammengebackene Kohle. In ätzendem Kali löst es sich leicht und mit schwarzer Farbe auf. Die Alkohollösung des Brandharzes reagirt stark sauer. Die Säure kann durch Kochen mit fein zertheiltem kohlensaurem Kalke nicht fortgenommen werden; es bildet sich ein in Alkohol unlöslicher Harzkalk, ohne dass die saure Reaction aufhört.

Wenn das saure Brandharz für sich noch einmal destillirt wird, so geht zuerst unter starkem Aufschwellen, welches eine vorsichtige Erhitzung nöthig macht, damit die Masse nicht übersteige, ein saures Wasser über. Nachdem

Digitized by Google

dies aufgehört hat, ist die Masse geschmolzen und bald fängt sie an zu kochen, wobei sich wenig oder gar keine Wasserdämpfe bilden, sondern ein strohgelbes Brandöl überdestillirt, welches allmählig braun und dickflüssig wird, bis zuletzt in der Retorte eine poröse glänzende Kohle zurückbleibt. Wenn die überdestillirte braune Flüssigkeit mit Wasser umdestillirt wird, so erhält man das Brandöl abgeschieden. Dieses ist gelb, wird an der Luft allmählig dunkler und riecht dem Wachsöle nicht unähnlich. Mit Ammoniak giebt es eine blutrothe Emulsion, deren emulsive Theile obenauf schwimmen, wenn das Oel frei ist von Harz, die aber untersinken, wenn es Harz enthält. Durch schwefelsaures Eisenoxyd wird es augenblicklich in einen schwarzen pechähnlichen Stoff verwandelt. Es ist folglich nicht dasselbe Oel, welches man unmittelbar aus dem Holze erhält. Das Brandharz ist weich und zähe, reagirt nicht sauer, weicht auch in seinem Verhalten gegen chemische Reagentien ab.

Die saure Flüssigkeit. Diese kommt zu Anfange der Operation in einem grösseren Verhältnisse als späterhin und hört beim letzten Drittel gänzlich auf. Das zuerst übergehende Wasser ist ungefärbt und grösstentheils nur eine Folge der stärkeren Austrocknung des Pflanzenkörpers; dann fängt es an sich zu färben, im Verhältnisse zu der Farbe des gleichzeitig gebildeten brenzlichen Oels, und endlich wird es braun. Wenn man zufällige Einmengungen von flüchtigen, nicht zerlegten, sondern blos überdestillirten Stoffen abrechnet, so sind in der Flüssigkeit enthalten: Wasser, Essigsäure oft in bedeutender Menge, selten essigsaures Ammoniak, wenn nämlich stickstoffhaltige Substanzen eingemengt gewesen, seltner andere brenzliche Säuren, ferner Brandöl und Brandharz, ein eigenthümlicher stickstoffhaltiger, extractähnlicher Stoff, von welchem diese Flüssigkeit eine gelbe oder braune Farbe und einen sehr unangenehmen Geruch hat, endlich, wenn die Flüssigkeit aus Holz destillirt worden ist, eine eigenthümliche flüchtige Flüssigkeit, welche Holzgeist genannt wird. Destillirt man die saure braune Flüssigkeit, so geht dieser Holzgeist zuerst über, dann kommen Essigsäure und Wasser mit farblosem brenzlichem Oele und im Rückstande bleibt ein schwarzbrauner extractähnlicher Stoff.

Die aus Holz gewonnene saure Flüssigkeit (der rohe Holzessig) enthält, nachdem der Holzgeist zu Anfange der Destillation besonders aufgefangen worden, Essigsäure, eine geringe Menge saures Brandharz, sehr viel Brandöl und gewöhnlich zugleich eine geringe Menge Ammoniak. Sie hat einen starken und unangenehmen Geruch nach Brandöl und destillirtem Essig und schmeckt zugleich höchst widrig, sauer und räucherig. Mischt man sie mit Lösungen von oxydirten Stoffen, z. B. von schwefelsaurem Eisenoxyd etc., so wird sie geschwärzt. Durch das Eisensalz erhält sie zuerst eine Purpurfarbe, dann wird sie schwarz und lässt man sie nun eine Weile stehen, so setzt sich ein schwarzer, pechähnlicher Stoff ab, worauf die Flüssigkeit dunkelgrün wird und klar, aber nur gegen helles Tageslicht gehalten durchsichtig. Sättigt man sie genau mit Alkali, so wird sie dunkelbraun, und dunstet man diese Lösung ab, so scheidet sich daraus allmählig ein schwarzes Pech ab. Diese Erscheinungen rühren davon her, dass die Flüssigkeit eine wirklich chemische Verbindung von Essigsäure mit Brandöl ist und dass das aufgelöste Oel sich durch Oxydation in ein schwarzes, pechähnliches Harz verwandelt, welches nicht in demselben Grade wie das Oel in der Flüssigkeit löslich ist und deshalb niederfällt. Sättigt man die Säure mit einer Base, so geht das Brandöl mit in die Verbindung ein, von der es jedoch mit einer weit schwächern Kraft zurückgehalten wird, so dass ein Theil davon beim Abdampfen durch den Zutritt der Luft verharzt und darauf abgeschieden wird, während ein anderer Theil mit dem essigsauren Salze in Verbindung bleibt.

Digitized by Google

Die saure Flüssigkeit aus Holz ist aber nicht allein eine Auflösung in Wasser von den Verbindungen der Essigsäure mit Brandöl und mit Brandharzen, sondern auch von einer ganz bedeutenden Menge eines extractähnlichen Stoffes. Wenn diese Flüssigkeit abgedunstet wird, so lässt sie nach Verflüchtigung der Säure und des flüchtigen Oels eine concentrirte braune Auflösung zurück, aus welcher beim Erkalten sich ein schwarzer, weicher, saurer, pechähnlicher Stoff absetzt, der vom Wasser zerlegt wird, in ein saures Brandharz, das ungelöst bleibt, und in eine Lösung desselben in Essigsäure, welche den Geruch, den Geschmack, die Farbe und die Zusammensetzung der nicht destillirten Säure besitzt, aber nicht den extractähnlichen Stoff derselben enthält. Wird die Flüssigkeit, aus welcher dieser pechähnliche Stoff sich abgesetzt hat, weiter abgedunstet, so bildet sich ein braunes Extract, welches sich in warmem Wasser in geringer Menge löst und welches durch Verdünnung mit vielem Wasser zersetzt wird, indem dasselbe eine bedeutende Menge saures Brandharz niederschlägt. Was im Wasser aufgelöst bleibt, giebt nach dem Abdunsten ein Extract, Brandextract nach BERZELIUS, welches durch Alkohol in einen darin löslichen und in einen darin unlöslichen, ein braunes Pulver darstellenden, Theil zerfällt. Das Brandextract macht den grössten Theil des Rückstandes von der abgedampften sauren brenzlichen Flüssigkeit aus und ist wahrscheinlich gemischt mit mehreren noch nicht abgeschiedenen Stoffen.

Die Gase. Zu Anfang der trocknen Destillation entwickelt sich Kohlensäuregas mit sehr wenig Kohlenwasserstoffgas. Die Menge des ersteren nimmt dann ziemlich schnell ab, indem es durch Kohlenoxydgas ersetzt wird, ohne jedoch selbst bis zu Ende gänzlich aufzuhören, obgleich es in beständigem Abnehmen ist. Dann kommt Kohlenwasserstoff, welcher anfangs ölbildendes Gas ist, bald darauf aber mit Kohlenwasserstoff im Minimum gemengt ist und zuletzt ganz aufhört, indem nur das letztere, mit reinem Wasserstoffgas gemengt, sich zu entwickeln fortfährt. Die Ursache dieser Veränderungen in der Mischung der Gase liegt darin, dass bei einer gewissen Temperatur das Kohlensäuregas von der Kohle des Rückstandes in Kohlenoxydgas verwandelt wird, dass das ölbildende Gas eine gewisse höhere Temperatur nicht verträgt, sondern dabei in absetzende Kohle und in Grubengas zerfällt, und dass zuletzt bei noch höherer Temperatur auch dieses in Kohle und reines Wasserstoffgas zerlegt wird. Es beruht daher die Beschaffenheit der Gase sehr auf der bei der Destillation angewendeten Temperatur. Bei einer sehr behutsam geleiteten Hitze entsteht viel ölbildendes Gas, bei einer stärkern fast keins, und ist die Einwirkung der Temperatur auf den Pflanzenstoff während der Destillation ungleich, je nachdem die Theile den Wänden des Gefässes näher gelegen sind, so kann sich aus der Mitte der Masse ölbildendes Gas, aus der zunächst darum liegenden Partie Grubengas und aus der äussersten nur reines Wasserstoffgas entwickeln, die dann mit einander gemengt aus der Retorte entweichen. Aber auch die Zusammensetzung des der Destillation unterworfenen Pflanzenstoffs hat auf die Mischung der Gase bedeutenden Einfluss. Von sehr kohlenstoffhaltigen Substanzen, wie den Harzen und Oelen, erhält man viel, bis zu $^1/_4$ vom Volum der Gase, ölbildendes Gas, von Holz dagegen nur sehr wenig und von gewissen pflanzensauren Salzen, z. B. den essigsauren, bernsteinsauren, citronensauren, gar keins.

Ausser diesen beständig gasförmigen Bestandtheilen enthält das Gasgemenge noch andere, die condensirbar sind, besonders nämlich das flüchtigste Brandöl, welches darin abgedunstet ist, und ausserdem ist das Gas gleich anfangs bei der Operation unklar von mechanisch mitgeführten, condensirten, aber nicht abgesetzten Theilen von brenzlichem Oele und Flüssigkeit, die sich nach einiger Zeit absetzen. Das im Gase abgedunstete Brandöl ertheilt ersterem die Eigen-

Digitized by Google

schaft, auch dann mit leuchtender Flamme zu verbrennen, wenn es gar kein ölbildendes Gas enthält.

Die Kohle. In dem Destillationsgefässe bleibt sämmtlicher Kohlenstoff zurück, welcher sich nicht in Verbindung mit Sauerstoff oder Wasserstoff, oder mit beiden verflüchtigen konnte. Wenn die Masse vorher schmolz, so ist die Kohle gewöhnlich aufgeschwollen, voller Poren, glänzend, spröde, leicht zu pulvern, aber schwer zu Asche zu verbrennen. Sie enthält in diesem Zustande eine kleine Menge Wasserstoff, der sich durch eine äusserst heftige Hitze austreiben lässt. Die schwarze Farbe geht dann in eine dunkelgraue metallglänzende über, ähnlich dem Graphit, womit diese so stark erhitzte Kohle auch wahrscheinlich identisch ist. In diesem Zustande mangelt der Kohle die Eigenschaft, auf riechende und färbende Stoffe in Flüssigkeiten zu wirken. War die Masse nicht geschmolzen, so behält die Kohle die Form derselben bei, ist voller Poren, die theils die leeren Räume der entwichenen Materien sind, theils schon vorher in dem Pflanzenstoffe waren und welchen diese Kohle ihr ausgezeichnetes Vermögen, Gase einzusaugen und zu condensiren, verdankt. Die Eigenschaften solcher Kohle fallen indessen verschieden aus, je nachdem sie in dem Destillationsgefässe einer stärkern oder schwächern Hitze ausgesetzt war. Wenn endlich der Pflanzenstoff zwar nicht schmolz, aber schmelzbare Stoffe eingemengt enthielt, so wird die Kohle mit Beibehaltung der Form des Pflanzenstoffs metallglänzend und in ihrem Verhalten gerade wie die Kohle von schmelzenden Substanzen. Solche Kohle erhält man von harzhaltigem Holze (Theerkohle), von Roggen, Weizen, Gerste, Bohnen u. dergl., wenn sie der trockenen Destillation unterworfen werden.

Nach diesen allgemeineren Angaben über die Producte von der trocknen Destillation der Pflanzenstoffe kommen wir jetzt zu den Destillationsproducten vom Holze insbesondere. Diese sind zwar schon im Allgemeinen angegeben worden, jedoch muss noch etwas näher darauf eingegangen werden.

Wenn die bei der trocknen Destillation des Holzes erhaltene saure Flüssigkeit im Grossen umdestillirt wird, so geht im Anfange eine gelbe Flüssigkeit über, die leichter als Wasser ist, und einen ätherartigen zugleich aber brenzlichen Geruch hat. Sie wird mit dem Namen:

Holzspiritus, Holzgeist, *Spiritus pyroligneus*,

bezeichnet. Sie besteht hauptsächlich aus einer Aetherart von einer eigenthümlichen Art von Alkohol, aus einem flüchtigen Brandöle, einem besondern gelben Farbestoffe und aus einer kleinen Menge essigsauren Ammoniaks. Der eigenthümliche Alkohol ist 1812 von Taylor entdeckt. Die Aetherart wurde zuerst von Reichenbach aus dem dünnen Theer, welcher bei der Bereitung der Holzsäure mitfolgt, ausgezogen und von ihm Mesit genannt; sie verhält sich zu dem eigenthümlichen Alkohol wie der Essigäther zum Weinalkohol. Sie macht die grösste Menge der auf diese Weise erhaltenen flüchtigen Stoffe aus. Durch fractionirte Destillationen über Chlorcalcium wird dieselbe ziemlich rein erhalten. Mit Kalkhydrat behandelt entsteht, wie beim Essigäther, essigsaure Kalkerde und der Holzalkohol destillirt über, mit mehr oder weniger von dem unzersetzten Aether vermischt, wodurch die verschiedenen Angaben über die chemische Beschaffenheit des Holzalkohols erklärt werden.

Der Holzalkohol, Holzgeist, im reinen Zustande ist farblos, dünnflüssig, von alkoholähnlichem zugleich aber ätherartigem Geruche. Sein Geschmack gleicht dem des Weinalkohols, ist aber brennender. Spec. Gew. bei + 16° R. 0,798. Hinsichts seines chemischen Verhaltens schliesst er sich durchaus an den Weinalkohol an. Angezündet brennt er mit blauer Flamme; an glühendem Platin erleidet er eine langsame Verbrennung. Durch fein zertheiltes Platin wird

Digitized by Google

er wie der Weinalkohol oxydirt; während bei diesem aber hauptsächlich Essigsäure und Acetal (basischer Essigäther) entstehen, so sind bei der Oxydation des Holzalkohols die hauptsächlichsten Producte Ameisensäure und Formal (basischer Ameisenäther), was hier jedoch bedeutend langsamer erfolgt wie dort. Mit Wasser, Alkohol und Aether lässt er sich in allen Verhältnissen vermischen. Er löst kleine Mengen von Schwefel und Phosphor auf. Von concentrirten Säuren wird er wie der Weinalkohol in Aether und Wasser verwandelt; mit den Salzbildern giebt er theils dieselben Producte wie der Weinalkohol, theils analoge. Die Hydrate der Alkalien werden davon aufgelöst, aber beim Zutritt der Luft bildet sich auch hier ein gelber harzartiger Körper. Er löst dieselben Salze auf, wie der Weinalkohol und vereinigt sich auch mit verschiedenen in Gestalt von Krystallwasser. Er löst eine Menge Pflanzenstoffe auf, z. B. Harze, flüchtige Oele, Zucker und andere, stets den Weinalkohol nachahmend. Nach Dumas und Peligot besteht derselbe aus 37,7 Kohlenstoff, 12,5 Wasserstoff und 49,8 Sauerstoff. Dies entspricht der Formel CH^4O = 204,392, oder $C^2H^8O^2$ = B^2H^6O + $\dot{H}$ = 402,784, denn die Rechnung ergiebt: 37,96 Kohlenstoff, 12,39 Wasserstoff und 49,65 Sauerstoff. Wenn der Holzalkohol an der Luft oxydirt wird, wobei $C^2H^8O^2$ 4 At. Sauerstoff, O^4, mit sich vereinigen, so entstehen 1 At. Ameisensäure, $C^2H^2O^3$ und 3 At. Wasser, 3 H^2O. Dumas und Peligot sehen den Holzalkohol, ähnlich wie den Weinalkohol (s. Aether) als das zweite Hydrat einer Kohlenwasserstoffverbindung an, welche sie Methylen nennen, so dass drei Modificationen von gleichen procentlichen Verhältnissen, CH^2, ölbildendes Gas, C^2H^4, Methylen und C^4H^8, Aetherin angenommen werden müssten. Nach dieser Ansicht ist der Holzäther, C^2H^6O, das erste Hydrat, $C^2H^4 + \dot{H}$, der Holzalkohol aber, $C^2H^8O^2$, das zweite Hydrat des Methylens, $C^2H^4 + \dot{H}$, was sich jedoch mit dem Sättigungsverhältnisse des Holzalkohols nicht vereinigen lässt.

Von dem durch Einwirkung concentrirter Säuren auf Holzalkohol gebildeten Aether, von dessen Verbindungen mit Säuren, von dem Mesit und anderen, wird bei Aether gehandelt werden.

Der Holzgeist kann technisch angewandt, namentlich als Brennmaterial für Lampen benutzt werden, doch giebt er weniger Wärme als der Weingeist und verdunstet rascher. Er ist auch zu Harzfirnissen anwendbar, trocknet rasch davon ab und lässt sich daher nicht gleich gut, wie der Weingeist, zum Poliren von Meubeln brauchen. In England soll man ihn auch als berauschendes Mittel versucht haben.

Der vorhin erwähnte gelbe Farbestoff, welcher die aus Mesit und Methylen gemischte zuerst überdestillirende Flüssigkeit, den rohen Holzspiritus, begleitet, wird grossentheils durch Kalkhydrat daraus abgeschieden und kann aus dieser Verbindung wieder dadurch abgeschieden werden, dass man zuerst mit verdünnter Salzsäure den Kalk entfernt und den Rückstand dann mit kleinen Portionen Weinalkohols behandelt, welcher zuerst das Harz, und, nachdem dieses entfernt ist, den gelben Farbestoff auszieht. Dieser ist von Scanlan Eblanin, von Gregory Pyroxanthin (von πῦρ, Feuer, und ξάνθος, gelb) genannt worden.

Das Pyroxanthin krystallisirt in langen gelben Nadeln. Es ist geruchlos. In einer unten verschlossenen Glasröhre erhitzt wird es zersetzt; erhitzt man es aber in einem Strome von Luft, so fängt es schon bei + 134° C. = 107,2° R. an sich zu sublimiren und schmilzt bei + 144° C. = 115,2° R., beim Erkalten erstarrt es zu einer gelben krystallinischen Masse. Im Wasser ist es unlöslich, dagegen löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure, aus den beiden er-

Digitized by Google

steren beim Erkalten herauskrystallisirend. Kalilauge und Ammoniak lösen es selbst bei + 400° C. = 80° R. nur sehr unbedeutend auf. Von Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure wird es mit einer schönen und intensiven purpurrothen Farbe aufgelöst und kann, wenn man die Säure sogleich verdünnt, unverändert wieder gefällt werden; bei längerer Einwirkung der concentrirten Säuren wird es durch dieselben zerstört. Nach der Analyse von Gregory und Apjohn besteht das Pyroxanthin aus 75,845 Kohlenstoff, 5,547 Wasserstoff und 18,608 Sauerstoff. Die Formel $C^{21}H^{9}O^{4}$ = 2147,540 giebt 75,806 Kohlenstoff, 5,304 Wasserstoff und 18,890 Sauerstoff.

Die Holzsäure enthält, wie bereits erwähnt, eine mit vielem Wasser verdünnte Essigsäure, worin ausser den extractiven und harzigen Bestandtheilen noch andere Substanzen sich finden, die Reichenbach kennen gelehrt hat, und zu denen auch das Kreosot gehört, welchem die rohe Holzsäure ihre eigenthümlichen Wirkungen verdankt, so dass dasselbe sich in den Gebrauch als Heilmittel eingeführt hat, und daher am gehörigen Orte unter seinem Namen ausführlich abgehandelt werden wird. Wird die rohe Holzsäure in einer gläsernen Retorte bei gelinder Hitze bis auf ¾ einer Rectification unterworfen, so bleiben die weniger flüchtigen und festen Bestandtheile grösstentheils im Rückstande, und die rectificirte Holzsäure hat jetzt nur noch eine gelbliche Farbe, einen weniger unangenehmen brenzlichen Geruch, und enthält eine weniger verunreinigte Essigsäure, steht aber in den eigenthümlichen Wirkungen der rohen Holzsäure nach, so dass sie nicht häufig angewandt wird. Es gelingt zwar auch, eine ganz reine Essigsäure aus der Holzsäure darzustellen, indessen sind hierzu mehrfache Operationen erforderlich. Man benutzt sie zur Bereitung einiger technisch angewandten essigsauren Salze, z. B. des Bleizuckers.

Ausser dem eben erwähnten Kreosot hat Reichenbach aus den öl- und theerartigen Producten, die bei der trocknen Destillation des Holzes erhalten werden, eine Menge interessanter Stoffe abgeschieden, von denen nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, dass sie alle als solche darin enthalten sind, indem manche von ihnen leicht durch die Einwirkung der zu ihrer Ausziehung angewandten starken chemischen Agentien hervorgebracht sein können.

Paraffin (von *parum affinis*), so genannt wegen seiner Eigenschaft, keine andern Verbindungen als Auflösung und Zusammenschmelzung einzugehen. Diese Substanz ist in den theerartigen Massen der trocknen Destillation von Pflanzen- und Thierstoffen, Braunkohlen, verschiedenen Alaunschiefern und in mehreren dickflüssigen Arten von Petroleum enthalten. Destillirt man Theer von Buchenholz, so bekommt man in der Vorlage drei Schichten von Flüssigkeiten, die unterste enthält das Paraffin. Man trennt sie von den andern; sie besteht aus einem Brandöle, in welchem das Paraffin gelöst ist. Wird sie destillirt, so geht zuerst ein sehr flüssiges Brandöl über; in dem Augenblicke, wo die Masse sich zu erheben anfängt, wechselt man die Vorlage. Es geht nun ein Gemisch von Brandöl und Paraffin über, wobei man die Destillation so lange fortsetzt, bis nichts mehr übergeht. Das Product ist dick und mit krystallinischen Schuppen von Paraffin angefüllt. Man löst es in einem gleichen Volum Alkohols von 0,833. Diese Lösung, die vollkommen klar ist, mischt man mit kleinen Mengen Alkohol, bis ihr Volum 6 bis 8 Mal so gross geworden ist. Der Alkohol, welcher anfänglich das Gemisch von Paraffin und Brandöl gelöst hatte, fällt allmählig das Paraffin aus dieser Lösung, weil er die auflösende Kraft des Brandöls immer mehr vermindert. Man wäscht den Niederschlag mit kleinen Mengen kalten Alkohols, bis er fast farblos geworden ist, löst ihn darauf in kochendem, aus dem er sich nachher beim Erkalten in Flittern und mikroskopischen Nadeln absetzt.

Digitized by Google

Das Paraffin ist krystallinisch, farblos, glänzend, fettig anzufühlen, ohne Geruch und Geschmack und von 0,87 spec. Gew. Man kann es zwischen den Fingern kneten. Es schmilzt bei + 43,75° C. = 35° R. und erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen, farblosen, glasigen Masse, die keine Spur von Krystallisation zeigt. Es ist flüchtig, sublimirt sich ohne Veränderung, entzündet sich schwierig, verbrennt aber, nachdem es einmal Feuer gefangen hat, mit leuchtender Flamme. Chlorgas ist ohne Wirkung darauf. Weder concentrirte Säuren noch ätzende Alkalien bewirken irgend eine Veränderung darin. 1 Th. Aether löst davon 1,4 Th. 100 wasserfreier Alkohol lösen beim Kochen 3,45 Paraffin auf, und beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer Masse. Bei einer Temperatur von 20° C. = 16° R. hält 80procentiger Alkohol nur $^1/_{800}$ seines Gewichts in Auflösung zurück. Es löst sich in flüchtigen und fetten Oelen und vereinigt sich durch Schmelzen mit Talg, Schmalz, Wachs, Walrath und Colophonium, aber nicht mit Kampher, Naphthalin, Pech und Benzoë. Es besteht aus Kohlenstoff und Wasserstoff in denselben Verhältnissen wie das ölbildende Gas.

Picamar, Theerbitter (von *Pix*, Theer, und *amarus*, bitter), wird nach REICHENBACH aus dem in der letzten Hälfte der Theerdestillation übergehenden Theile, dessen spec. Gew. zwischen 0,9 und 1,15 ist, dadurch erhalten, dass man diesen Theil in seinem achtfachen Gewichte einer Aetzkalilauge von 1,16 spec. Gew. auflöst und einige Tage lang an einem kühlen Orte stehen lässt, wobei allmählig Picamarkali in Krystallen anschiesst, welche, von der Flüssigkeit abgesondert, mehrmals durch Auflösen in warmer Kalilauge umkrystallisirt und dann durch Salzsäure zersetzt werden. Das sich abscheidende Oel, das Picamar, wird umdestillirt.

Das Picamar ist ein schwerflüssiges, farbloses, ölartiges Liquidum, welches einen schwachen Geruch und äusserst bittern Geschmack hat. Spec. Gew. 1,095. Siedepunkt bei + 270° C. = 216° R. Es erstarrt noch nicht bei — 46° C. = 12,8° R. Es ist hinlänglich unterschieden von Kreosot, dessen wässrige Lösung süsslich und nach Rauch schmeckt, wogegen das Picamar bitter schmeckt. Wasser löst $^1/_{1000}$ davon auf. Dagegen lösen 100 Th. Picamar in der Wärme 5 Th. Wasser auf, welches nachher davon abdestillirt werden kann. Mit wasserfreiem oder wenig Wasser haltendem Alkohol mischt es sich in allen Verhältnissen, sowie auch mit Holzgeist, Aether, fetten und flüssigen Oelen, Petroleum und Schwefelkohlenstoff. Mit Eupion, wovon weiter unten, verbindet es sich in der Kälte nicht, wohl aber in der Wärme; beim Erkalten wird es jedoch daraus wieder abgeschieden. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es aufgelöst, von Wasser daraus niedergeschlagen. Von kochender Schwefelsäure wird es zersetzt. Verdünnte Säuren verbinden sich damit nicht, mit Ausnahme der Essigsäure, welche eine grosse Verwandschaft zu ihm hat. In der Kälte löst es auf: Brom, Jod, Schwefel und Phosphor, mit Hülfe der Wärme Selen. Kalium oxydirt sich darin unter Gasentwickelung. Goldchlorid wird davon hochblau gefällt. Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd, die man hineinlegt, werden sehr schnell davon reducirt. Im Kochen löst es Borsäure und verschiedene krystallisirte organische Säuren auf. Es löst Harze, Kampher, aber nicht Caoutchouc. Zu starren Fetten hat es wenig Verwandschaft; damit zusammengeschmolzen scheidet es sich beim Erkalten wieder aus. Es löst ferner vegetabilische Salzbasen und mehrere ihrer Salze auf. Es vermischt sich mit Kreosot. Mit Blutwasser vermischt bildet sich ein pulverförmiger Niederschlag, und nicht, wie mit Kreosot, ein zusammenhängender Klumpen. Das Picamar ist ein elektro-negativer Körper und verbindet sich mit Salzbasen. Es ist noch nicht analysirt.

Kapnomor (von κάπνος, Rauch, und μοῖρα, Antheil). Dieser Körper findet

Digitized by Google

sich unter den gewöhnlichen ölartigen Producten der trocknen Destillation vegetabilischer und thierischer Substanzen, und zwar in demjenigen Theile der durch fractionirte Destillation erhaltenen Flüssigkeit, welche im Wasser untersinkt, die also vorzugsweise aus Kreosot besteht, von welchem es durch Behandeln mit Kalilauge u. s. w. abgeschieden werden muss.

Das Kapnomor bildet ein wasserklares, farbloses, flüchtiges Oel von demselben Lichtbrechungsvermögen wie das Kreosot. Sein Geruch ist nicht stark, aber angenehm, gewürzhaft, besonders wenn man es in der Hand reibt. Sein Geschmack ist anfangs nicht bemerkbar, wird aber nach einigen Secunden unerträglich stechend, verschwindet jedoch bald und ohne Spur wieder. Es fühlt sich fast gar nicht fettig an. Spec. Gew. 0,9775 bei + 20° C. = 46° R. Es ist ein Nichtleiter der Elektricität, giebt Fettflecke auf Papier, die aber ohne Rückstand verdunsten, verändert sich nicht in halbgefüllten Gefässen, kocht bei + 148° R., wird durch Umdestilliren nicht verändert, brennt nicht ohne Docht und dann mit russender Flamme. Es ist neutral. In kaltem Wasser ist es fast ganz unlöslich, in heissem etwas löslich. Dagegen löst das Kapnomor Wasser auf. Mit Weingeist giebt es eine Auflösung, zu der man viel Wasser setzen kann, ohne dass sie getrübt wird. Mit Aether in allen Verhältnissen mischbar. Es löst Phosphor und Schwefel auf, in der Wärme bedeutend mehr als in der Kälte; Selen nur in der Wärme. Es löst Chlor, Brom und Jod, wobei es jedoch zersetzt wird, indem Wasserstoffsäuren und eine ölartige Verbindung mit dem Salzbilde entstehen. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine purpurrothe Verbindung, die beim Erhitzen geschwärzt und zersetzt wird. Durch Salpetersäure werden daraus Oxalsäure, Welther'sches Bitter und eine noch nicht untersuchte krystallisirte Substanz gebildet. Von den organischen Säuren löst blos die concentrirte Essigsäure ein wenig ($^1/_{300}$) Kapnomor auf, wogegen dieses selbst mehrere organische Säuren auflöst. Von Kalium und Natrium wird es nur unbedeutend verändert, und die Metalle überziehen sich darin allmählig mit einer braunen Kruste. Alkalien und alkalische Erden wirken nicht darauf, sowie auch leicht reducirbare Metalloxyde selbst beim Kochen nicht darauf wirken. Das Kapnomor löst mehrere Salze, vegetabilische Salzbasen, eine Menge fettiger und anderer Pflanzenstoffe, Harze, Farbestoffe, selbst Indigblau auf, welches letztere aus einer in der Wärme gesättigten Lösung beim Erkalten wieder ausscheidet. Caoutchouc schwillt darin auf und wird in der Wärme davon aufgelöst, und bleibt nach Verdunstung des Kapnomors elastisch zurück.

Cedriret, ebenfalls von Reichenbach unter den Producten der trocknen Destillation entdeckt, und nach dem alten Namen für das saure Wasser, *Cedrium*, und von *Rete*, Netz, so genannt, weil die Krystalle, die sich aus der ölartigen Flüssigkeit durch Einwirkung des schwefelsauren Eisenoxyds oder auch durch den Sauerstoff der Luft bilden, sich auf dem Filter wie ein Netz in einander weben. Das Cedriret krystallisirt in freien rothen Nadeln, es lässt sich entzünden, lodert dabei stark auf und verbrennt ohne Rückstand. Allein schmilzt es nicht, wird aber schon in gelinder Hitze zersetzt und in noch höherer verkohlt. Schwefelsäure, die frei von Salpetersäure ist, löst es mit indigblauer Farbe auf; von concentrirter Salpetersäure wird es gänzlich zersetzt. Essigsäure von 1,07 spec. Gew. nimmt beim Kochen ein wenig auf. Es ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Wasser, Alkohol, Aether und Aetherarten, Terpenthinöl, Eupion, Picamar, Kapnomor, Petroleum, Mandelöl und in geschmolzenem Paraffin. Dagegen löst es sich in der Kälte in Kreosot mit Purpurfarbe auf und kann aus dieser Lösung durch Alkohol krystallinisch ausgefällt werden. Die Lösung wird sowohl durch Sonnenlicht als auch durch Erhitzung in der Art zerstört, dass darin das Cedriret zerstört und gelb gefällt wird.

Digitized by Google

Pittakall. REICHENBACH hat ferner in dem Theeröle eine Substanz gefunden, die von Baryterde indigblau gefärbt wird und die er Pittakall (von πίττα, Harz, und καλός, schön) nennt. Als Beweis von der Gegenwart dieses Stoffes im Theeröle wird folgende Probe angegeben: Wenn man den in Wasser untersinkenden Theil desselben, der also erst bei vorgerückter Destillation erhalten wird, mit Kali behandelt, so dass der grösste Theil der Säure gesättigt wird, das Oel aber noch eine schwach saure Reaction auf Lackmuspapier behält, und dann unter Umrühren Barythydrat zusetzt, so wird das Oel überall da, wo es von der Luft getroffen wird, dunkelblau. Keine andere Base als Baryterde bringt diese Reaction hervor. Die Farbe bleibt nicht in diesem Gemenge, sondern wird allmählig schwarz; im reinen Zusande erhält sie sich jedoch unverändert. Wird reines Pittakall aus seinen Auflösungen gefällt oder durch Abdunstung erhalten, so vereinigt es sich zu einer dunkelblauen festen spröden und abfärbenden Masse, die, wie andere dunkelblaue Farben, einen kupferrothen Strich annimmt. Ist das Pittakall gut gereinigt, so geht die Farbe des Strichs in das Messinggelbe und ein dünner Ueberzug davon reflectirt ein gelbes Licht, wie von einer Vergoldung. Es hat weder Geschmack noch Geruch, ist nicht flüchtig, und giebt bei der trockenen Destillation Ammoniak. Von Wasser wird es nicht aufgelöst, aber im aufgeschlemmten Zustande wird es davon aufgenommen, so dass es aus einer verdünnten Lösung allmählig ganz niederfällt, was jedoch mit einer mehr concentrirten nicht der Fall ist. Durch einen Zusatz von Alkali zur Flüssigkeit wird es abgeschieden. Durch Säuren bekommt die Farbe einen Stich ins Rothe. Sie lösen dasselbe auf und Alkalien scheiden es wieder ab, allein nicht so blau, wie zuvor; nur die Essigsäure macht eine Ausnahme, indem es aus dieser mit seiner ersten schönen Farbe wieder hergestellt wird. Mit Thonerde und Zinnoxyd kann dieser blaue Farbestoff niedergeschlagen werden, und auf Baumwolle und Leinen ein so dauerhaftes Blau geben, dass es dem Einflusse von Licht, Wasser, Seife, Ammoniak, Wein und Urin widersteht.

Eupion (von εὖ, gut, und πίων, Fett) ist ein flüchtiges Oel, gleichfalls von REICHENBACH aus den Destillationsproducten ausgeschieden, welches sich durch seine vollkommene Unveränderlichkeit auszeichnet, worauf sich der ihm gegebene Name bezieht. Dieses Oel begleitet das Paraffin und hängt demselben hartnäckig an. Von den andern Brandölen unterscheidet es sich dadurch, dass es in wasserfreiem Alkohol viel weniger löslich ist, sowie es mit dem Paraffin der Fall ist. Nach REICHENBACH bekommt man am meisten davon durch Destillation stickstoffhaltiger Körper. Es scheidet sich in flüssigem Zustande gleichzeitig mit dem Paraffin ab, wenn man dieses mit concentrirter Schwefelsäure reinigt, von dem es durch Destillation geschieden wird. Am reinsten soll es nach REICHENBACH aus den Destillationsproducten von Rüböl erhalten werden. Durch wiederholte Rectificationen kann es bis auf ein spec. Gew. von 0,655 gebracht werden. In diesem reinen Zustande ist es farblos, wasserklar, besitzt eine sehr geringe lichtbrechende Kraft, hat einen angenehmen Blumengeruch, aber keinen Geschmack; man empfindet auf der Zunge nur eine Kühlung. Es fühlt sich weder fettig noch rauh an. Seine Leichtflüssigkeit übertrifft die aller andern Flüssigkeiten. Es kocht bei + 37,6° R. Durch Wärme dehnt es sich mehr aus, als die meisten Körper. Es breitet sich nicht auf der Oberfläche des Wassers aus. Es ist ein Nichtleiter für die Elektricität. Es ist vollkommen neutral, verändert sich nicht bei der Aufbewahrung; auch Licht trägt zu seiner Zerstörung nichts bei. Es brennt mit einer hellen leuchtenden Flamme. In Wasser ist es unlöslich; mit wasserfreiem Alkohol in allen Verhältnissen mischbar, aber wenig löslich in Alkokol von 0,82. Auch mit den Aetherarten und einem grossen Theile der fetten und flüchtigen Oele ist das Eupion in allen Verhältnissen mischbar. Es löst selbst

Digitized by Google

ein wenig Phosphor und Schwefel auf, jedoch mehr in der Wärme als in der Kälte. Chlor, Brom und Jod verbinden sich damit, ohne es zu zersetzen, und die beiden letzteren werden von Eupion aus Wasser ausgezogen. Kalium wird durch Eupion nicht verändert und kann darin aufbewahrt werden. Unorganische concentrirte Säuren wirken darauf weder lösend noch zersetzend. Alkalien lösen es nicht, wenn es nicht mit einem andern Körper, z. B. Kreosot, vermischt ist. Leicht reducirbare Metalle haben darauf keinen Einfluss. Das Eupion löst weder Salze noch Pflanzenbasen, noch im Allgemeinen Harze auf; mit Copaivabalsam aber lässt es sich mischen. Im Allgemeinen gehört das Eupion zu den indifferentesten Körpern und lässt sich nur mit verschiedenen fetten Substanzen und Aetherarten mischen. Nach einer Analyse von Hess besteht es aus 83,57 Kohlenstoff und 16,44 Wasserstoff; die Formel $C^5H^6 = 457{,}07$ giebt 83,647 Kohlenstoff und 16,383 Wasserstoff.

Laurent hat noch zwei andere Stoffe in dem am wenigsten flüchtigen Theile des Theers entdeckt, die bei weiter fortgesetzter Destillation in einer neuen kleineren Retorte erhalten werden und welche er Chrysen und Pyren nennt, die jedoch hier nur kurz erwähnt werden können.

Theer und Pech (*Pix liquida* und *Pix sicca*) wird ein brenzliches Oel genannt, das gewöhnlich bedeutend mit unzerstörtem Harze gemengt ist, und durch eine Art von abwärts gehender Destillation der harzreicheren Theile mehrerer Pinusarten gewonnen wird, welche Operation man das Theerschwelen nennt. Zu Anfange der Operation kommt viel Holzsäure mit einem dünnern Theere, dann aber beständig weniger Flüssigkeit und mehr consistenter Theer. Die zurückbleibende glänzende dichte und schwere Kohle nennt man Theerkohle.

Der Theer ist eine zähe, braune, halbflüssige Masse von eigenem Geruche, die sich lange weich erhält, ohne zu erhärten. Er besteht aus mehreren mit Essigsäure verbundenen Brandharzen und aus Colophon, die sämmtlich theils in Terpenthinöl, theils in Brandölen zu der halbflüssigen Masse aufgelöst sind. Wird Theer mit Wasser angerührt, so bekommt dies eine gelbe Farbe und den Geschmack des Theers, sowie die Eigenschaft, sauer zu reagiren. Diese Auflösung wird Theerwasser, *Aqua picea*, genannt, früher als Heilmittel, jetzt noch in der Gerberei zum Schwelen der Häute und mehrerem andern Behufe gebraucht. Der Theer ist übrigens in Alkohol und Aether löslich, und lässt sich mit fetten und flüchtigen Oelen mischen. Wird der Theer mit Wasser destillirt, so geht ein Gemenge von Terpenthinöl mit viel Brandöl und etwas Brandharz über, das braun ist und einen starken unangenehmen Geruch hat. Dieses Oel wird Pechöl genannt. Durch Umdestilliren mit Wasser wird es farblos. In der Destillirblase bleibt eine geschmolzene Masse zurück, die beim Erkalten erhärtet und Pech (*Pix sicca* oder *navalis*) genannt wird. Gewöhnlich wird indessen das Pech durch Einkochen des Theers in offenen Kesseln bei gelinder Wärme bereitet. Es besteht aus Brandharz und Colophon, ersteres jedoch im überwiegenden Verhältnisse. Bei + 33° C. = 26,4° R. wird es weich, so dass es sich kneten und ausziehen lässt, und wird eine eben in den Händen geknetete Kugel von weichem Pech heftig auf den Boden geworfen, so zerspringt sie mit glasigem Bruche. Das Pech schmilzt in kochend heissem Wasser, ist in Alkohol, und sowohl in ätzenden als in kohlensauren Alkalien auflöslich. Die technische ausgedehnte Anwendung von Theer und Pech ist bekannt.

Kohle. Bei Bereitung der Holzsäure bleibt das in Kohle umgewandelte Skelet des Holzes zurück. Oft wird jedoch bei der Verkohlung des Holzes auf die flüchtigen Producte keine Rücksicht genommen, sondern man lässt sie verloren gehen und macht nur die Kohle zum Gegenstande der Operation, in den

Digitized by Google

sogenannten Kohlenmeilern. Das chemische Verhalten der Kohle wird bei Carbo praeparatus angegeben werden.

An die Producte von der trocknen Destillation des Holzes schliessen wir hier noch Einiges an über die Producte von der trockenen Destillation der Steinkohlen, die bekanntlich sehr häufig unternommen wird zur Gewinnung des Leuchtgases.

Steinkohlentheer und Steinkohlenöle. Die Steinkohlen geben bei der trocknen Destillation viel weniger wasserhaltige Producte als Holz, und diese bestehen aus einer Auflösung von kohlensaurem und schwefligsaurem Ammoniak, die zur Bereitung von reinem kohlensauren Ammoniak und zu Salmiak benutzt werden. Das Meiste, was in flüssiger Form übergeht, besteht aus reinem Theer, der im Aeussern etwas dem Theer aus Holz gleicht, im Geruche und vielen andern Verhältnissen aber von demselben verschieden ist. Er ist wie der Holztheer eine Auflösung von Brandharz in Brandöl, aber dieses Brandharz ist nicht sauer, sondern im Gegentheile eine Verbindung von Brandharz mit Ammoniak. Wird dieser Theer mit Wasser destillirt, so bekommt man in der Vorlage ein dunkelgelbes, dem Petroleum nicht unähnliches Brandöl, welches auf einer zugleich mit überdestillirenden Auflösung von kohlensaurem Ammoniak schwimmt. Bei wiederholter Destillation mit einer neuen Menge Wassers hinterlässt es noch etwas Brandharz und geht nur strohgelb über. Es besitzt einen starken, durchdringenden und eigenthümlichen Geruch, und hat mit Naphtha oder Petroleum viel Analogie. Spec. Gew. 0,770. Es ist so flüchtig, dass es, auf die Hand getropft, sehr schnell verdunstet und die Haut trocken lässt. Es brennt mit klarer und russender Flamme; es löst Caoutchouc auf, welches nach Abdampfen des Oels bei + 400° C. = 80° R. mit Beibehaltung seiner Elasticität zurückbleibt. Von dieser auflösenden Kraft des Oels auf Caoutchouc wird technische Anwendung gemacht zur Bereitung wasserdichter Zeuge.

Bei Untersuchung des Brandöls von Steinkohlen hat Runge 3 basische und 3, wenn nicht saure, doch wenigstens elektro-negative Oele gefunden, denen er nach der Farbe, die sie bei einer gewissen Reaction annehmen, Namen gegeben hat, wie Kyanol, Leukol, Pyrrol, von *Oleum*, Oel, und κύανος, blau, λεῦκος, weiss und πυῤῥός, roth; Rosolsäure, von *roseus*, roth, Brunolsäure, von *brunus*, braun, und Karbolsäure, von *Carbo*, Kohle, mit Hinzufügung der ersten Sylbe von *Oleum*. Reichenbach hat zu zeigen gesucht, dass mehrere dieser Körper identisch seien mit den von ihm in den Destillationsproducten von Holz entdeckten und beschriebenen Substanzen.

Naphthalin. Der Steinkohlentheer enthält ausserdem noch einen Körper, der zuerst von Garden beobachtet und nachher von Kidd ausführlich beschrieben und benannt worden ist. Man erhält denselben, wenn grössere Quantitäten von Steinkohlentheer für sich, ohne Wasser, bei einer sehr gelinden, allmählig verstärkten Wärme erhitzt werden. Zuerst geht Brandöl allein über, dann kommt Brandöl mit aufgelöstem Naphthalin, und darauf sublimirt sich Naphthalin allein in Krystallen. Wird die Operation bei verstärkter Hitze fortgesetzt, so kommen zuletzt die Producte von der Zerstörung des Brandharzes. Das Naphthalin wird vom Oele durch Auflösen in Alkohol und langsames Erkalten oder freiwillige Verdunstung gereinigt, wodurch man es krystallisirt erhält.

Das Naphthalin entsteht, wie Reichenbach gezeigt hat, eigentlich nur, wenn die Producte von der trocknen Destillation einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, z. B. durch ein glühendes Rohr geleitet werden. Darum findet man es nicht in dem Holztheer, wohl aber in dem Brandöle, welches sich in den Gasfabriken ansammelt, in denen Theeröl oder flüssiger Theer angewandt werden. Aus anderweitigen Versuchen scheint ferner hervorzugehen, dass, wenn der Steinkoh-

Digitized by Google

lentheer einer gelinden Oxydation ausgesetzt wird, sich Naphthalin in noch grösserer Menge bildet.

Das Naphthalin ist ein farbloser, durchsichtiger, krystallinischer Körper. Es besitzt einen eigenthümlichen, in der Ferne nicht unangenehmen Geruch. Es schmeckt brennend und aromatisch. Aus seiner Auflösung in Alkohol krystallisirt es beim langsamen Abdampfen, sowie bei langsamer Sublimation in einem Glaskolben, dessen Boden längere Zeit gelind erwärmt wird, oder in einem langhalsigen Glaskolben, worin man es mit Wasser kocht, in dünnen rhombischen Tafeln. Wenn es aus einer Auflösung in 10 Th. anschiesst, so spielen die Krystallschuppen mit allen Regenbogenfarben. Als Pulver fühlt es sich zart an. Es sinkt im Wasser unter. An der Luft verdunstet es langsam, den eigenthümlichen Geruch verbreitend. Es schmilzt leicht beim Erhitzen und fängt bei + 82° C. = 65,6° R. an zu erstarren, wobei es krystallinisch wird: bei + 210° C. = 168° R. kommt es ins Kochen und sublimirt sich. Mit Wasserdämpfen destillirt es mit der grössten Leichtigkeit über und kann auf diese Weise am besten von fremden nicht flüchtigen Einmischungen gereinigt werden. In offener Luft entzündet es sich schwer und verbrennt mit russender, leuchtender Flamme und unter Absetzung von ausserordentlich viel Russ, der rundherum in Flocken niederfällt. Es reagirt weder sauer noch alkalisch, ist in kaltem Wasser unlöslich, wird aber von kochendem wenigstens in solcher Menge aufgenommen, dass dieses beim Erkalten milchig wird, die filtrirte Flüssigkeit riecht und schmeckt schwach nach Naphthalin. In Alkohol und Aether ist es leicht auflöslich. 1 Th. Naphthalin wird von 4 Th. warmen Alkohols aufgelöst: die Auflösung gesteht beim Erkalten durch eine Zusammenhäufung von Krystallen. Auch in flüchtigen und fetten Oelen ist es leicht auflöslich. Auch mit den Säuren vereinigt sich das Naphthalin. Mit Schwefelsäure giebt es eine eigenthümliche Verbindung. Von Salpetersäure wird es aufgelöst und in der Wärme zersetzt. Von Salzsäure wird es im Kochen unbedeutend aufgelöst; die Säure färbt sich roth mit einem Stiche ins Purpurfarbene. Von Oxalsäure und Essigsäure wird es leicht mit einer klaren rothen Farbe aufgelöst. Die in der Wärme gesättigte Auflösung in Essigsäure erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Nach den übereinstimmenden Analysen von Faraday, Laurent und Mitscherlich ist das Naphthalin C^5H^2 = 407,149, oder, da es in chemische Verbindungen mit der doppelten Anzahl der Aequivalente eingeht, $C^{10}H^4$ = 814,198, und besteht in 100 Theilen aus 93,87 Kohlenstoff und 6,13 Wasserstoff.

Des Leuchtgases wird bei Carbo Erwähnung geschehen.

Acidum succinicum. *Bernsteinsäure.*

(Acidum succinicum album. Sal Succini album. *Weisse Bernsteinsäure. Weisses Bernsteinsalz.*)

Weisse, bisweilen in einer Rinde zusammenhängende Krystalle, der Luft ausgesetzt nicht veränderlich, von saurem Geschmacke, nur einen schwachen Geruch nach Bernsteinöl aushauchend, im Feuer völlig flüchtig, in fünf Theilen Wasser und auch in Weingeist löslich. Sie werden in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Wird in chemischen Fabriken aus dem Bernsteine bereitet. Man hüte sich vor der unreinen.

Die Bernsteinsäure ist im Jahre 1546 von Agricola zuerst aufgeführt, Boyle hat sie aber erst gegen das Ende des 17. Jahrhunderts als Säure erkannt.

Digitized by Google

Diese Säure ist vorzüglich in dem Bernsteine enthalten; sie ist aber auch in der Braunkohle von Muscau durch Rabenhorst (Berl. Jahrb. d. Pharm. 1838. XXXVIII. 397.) aufgefunden worden. Nach Lecanu und Sangiorgio (Buchn. Repert. XV. 102.) findet sie sich auch in den Terpenthinarten, was auch anderweitig bestätigt ist. Ihr angebliches Vorkommen in Wermuth ist wenigstens zweifelhaft. Sie scheint aber auch unter verschiedenen Umständen erzeugt zu werden. Als unzweifelhaftes Oxydationsproduct ist sie aus Bienenwachs, japanischem Wachs, Wallrath, Margarinsäure und Stearinsäure erhalten worden. (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1842. XLIII. 346). Beissenhirtz und John (Berl. Jahrb. d. Pharm. 1818. XIX. 158) haben sie aus einem der Essiggährung unterworfenen Gemische, und zwar in weissen Nadeln sublimirt, erhalten.

Aus dem Bernsteine wird die Bernsteinsäure durch trockne Destillation gewonnen. Diese kann in einer Glasretorte mit tubulirter Vorlage vorgenommen werden, geschieht aber gewöhnlich in den Fabriken in eisernen Retorten. Zuerst destillirt ein saures Wasser über, dann condensirt sich zugleich Bernsteinsäure im Halse der Retorte und es fliesst ein farbloses Oel in die Vorlage, und gegen das Ende der Operation setzt sich ein gelber Anflug in den hintern Theil des Retortenhalses. Während dessen entwickelt sich beständig Gas, welches jedoch nach Drapiez (Schw. J. XXX. 114.) nicht mehr als 0,014 vom Gewichte des Bernsteins beträgt und ölbildendes Gas ist, welches verdampftes Brandöl enthält. Die saure Flüssigkeit enthält, ausser Bernsteinsäure, auch Essigsäure, deren Menge Drapiez zu 0,015 vom Bernsteine angiebt. Die Bernsteinsäure beträgt ungefähr 0,0465. Beim Rösten des Bernsteins zur Firnissbereitung kann eine beträchtliche Menge dieser Säure gesammelt werden, denn der geröstete Bernstein ist gerade in dem Zeitpunkte, wo die Entwickelung der Säure aufhört, zur Auflösung in Alkohol oder in fetten Oelen am tauglichsten.

Eine reichlichere Ausbeute an Säure wird erhalten, wenn man auf 2 Pfund grob zerstossenen Bernstein 10 Drachmen mit gleich viel Wasser verdünnter Schwefelsäure giesst und ihn nun auf einem flachen steinernen Gefässe röstet, bis er kaffeebraun wird, worauf man ihn in die Retorte bringt und destillirt. Ein Zusatz von Schwefelsäure ist zuerst von Barth empfohlen und von Gehlen und Meyer als nützlich bestätigt (Buchn. Repert. II. 300. und VII. 246.). Die Säure scheint nämlich im Bernsteine an das Harz gebunden zu sein, und wenn von demselben die Bernsteinsäure durch die mächtigere Schwefelsäure getrennt worden, so kann die Bernsteinsäure leichter sublimiren, und die Ausbeute erreicht das Doppelte.

Dieser Erfolg scheint darauf hinzudeuten, dass die Säure im Bernsteine schon gebildet bestehe, und nicht erst ein Product der Destillation sei. Denn auch schon durch blosse Behandlung des Bernsteins mit kochendem Wasser oder mit Weingeist, oder noch besser mit Kalilösung, wird ein Theil Säure ausgezogen, und Berzelius hält sich überzeugt, dass man durch Kochen von äusserst fein geriebenem Bernsteine mit Aetzkalilauge, und Ausziehen des ungelösten Theils mit warmer verdünnter Salzsäure alle Bernsteinsäure aus dem Bernsteine erhalten könne, ja Lampadius ist es gelungen, durch Auflösen des Bernsteins in Schwefelkohlenstoff die ganze im Bernsteine enthaltene Menge der Säure als Rückstand zu erhalten.

Die gewonnene Säure ist gelb oder gelblichbraun und stark durch Brandöl verunreinigt, von dem sie sich schwer abscheiden lässt. Sie wird in dem bei der Destillation erhaltenen sauren Wasser aufgelöst und durch feuchtes Papier geseihet, wodurch ein grosser Theil des beigemengten Oeles zurückgehalten und nach dem Abdampfen ein schon etwas gereinigtes Bernsteinsalz gewonnen

Digitized by Google

wird, welches zum Theil in diesem Zustande in den Handel kommt, zum Theil schon von den Fabrikanten noch weiter gereinigt wird.

Wenn die im Handel vorkommende gereinigte Bernsteinsäure einer nochmaligen Reinigung bedarf, so wird durch Auflösen, Filtriren und Umkrystallisiren derselben allerdings ein Theil des verunreinigenden Oels entzogen werden können, doch wird, wenn die Auflösung sehr braun gefärbt ist, ein Zusatz von thierischer Kohle, am besten von Blutlaugenkohle, mit welcher man die braune Auflösung digerirt, sehr nützlich sein. Die durch das Filtrum gegangene ungefärbte Flüssigkeit wird zum Krystallisiren abgedampft. Dieses Verfahren reinigt jedoch die Säure nicht von dem beigemengten Oele, sondern benimmt diesem blos die Farben. Daher wird die anfangs ungefärbte Flüssigkeit beim Abdampfen nach und nach wieder gelb und braun, weil sich das Oel dabei oxydirt und dunkler färbt. Durch dieses Kochen mit Kohlenpulver wird nicht, wie FOURCROY behauptet hat, die Natur der Säure verändert.

Man reinigt die aufgelöste und wieder eingekochte Säure auch durch Sublimation, die aber bei möglichst geringer Hitze vorgenommen werden muss. Will man aber die Säure vollkommen rein haben, so wird diese mit kohlensaurem Kali gesättigt, welches jedoch nicht überschüssig zugesetzt werden darf, die Lauge mit dem obenerwähnten Kohlenpulver gekocht, filtrirt und mit Bleizucker so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Das gefällte bernsteinsaure Bleioxyd wird hierauf mit kaltem Wasser völlig ausgewaschen und getrocknet. 10 Th. bernsteinsaures Bleioxyd erfordern 3 Th. Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew., die vorher mit 20 bis 30 Mal so viel Wasser verdünnt worden ist. Hierdurch entstehen unauflösliches schwefelsaures Bleioxyd und auflösliche Bernsteinsäure, welche aus der Auflösung durch Krystallisation gewonnen wird. Bei dieser Reinigungsart geht zwar ein Theil der Säure mit verloren, weil das bernsteinsaure Bleioxyd nicht völlig unauflöslich ist, allein die gewonnene Säure ist völlig rein. Man hat auch vorgeschlagen, die Säure mit Salpetersäure zu kochen, wodurch die Bernsteinsäure nicht verändert wird, aber es entstehen neue Körper aus dem die Säure begleitenden Oele, welche die Säure verunreinigen.

Die Bernsteinsäure krystallisirt in ungefärbten durchscheinenden prismatischen Krystallen. Sie besitzt einen eigenen, schwach säuerlichen Geschmack, der immer etwas von dem der Säure anhängenden Oele an sich behält, auch in salzigen Verbindungen fast ungeschwächt bemerkbar ist. Sie ist flüchtig und lässt sich ohne Rückstand sublimiren, wenn sie vom Oele frei ist; ist noch Oel beigemischt, so bleibt ein geringer kohliger Rückstand. Die Dämpfe sind brennbar und reizen sehr zum Husten und Niesen. 25 Th. kaltes und 3 Th. kochend heisses Wasser lösen 1 Th. Bernsteinsäure auf. Von kaltem Alkohol wird sie langsam, aber von 1½ Theil kochendem aufgelöst. Von Schwefel- und Salpetersäure wird sie nicht zerstört. Spec. Gew. = 1,55. Die wasserleere Säure besteht aus 48,043 Kohlenstoff, 3,991 Wasserstoff und 47,066 Sauerstoff, und erhält die Zahl $\dot{C}^4H^2O^3 = C^4H^2 + O^3 = 625{,}44$; betrachten wir nämlich die Säure als das Oxyd eines zusammengesetzten organischen Radicals, und bezeichnen dieses letztere mit dem Namen: Succinyl, so erhält die Bernsteinsäure die wissenschaftliche Benennung Succinylsäure, $\ddot{S}c$, unter welchem Namen sie von BERZELIUS abgehandelt ist. Demselben Radical C^4H^2 begegnen wir in der Weinsteinsäure, in der es den Namen Tartryl erhält, so dass Succinylsäure und Tartrylsäure nur durch ihren Sauerstoffgehalt verschieden sind. Die krystallisirte Bernsteinsäure enthält 1 At. oder 15,243 Proc. Wasser. Wird diese beim Sublimiren längere Zeit hindurch in einer Temperatur von 130° bis 140° C. = 104 bis 112° R. erhalten, so lässt sie nach D'ARCET ein halbes Atom Wasser fahren, und das zweite halbe Atom geht erst bei wiederholten Sublimationen

Digitized by Google

fort, oder wenn man einen wasserbegierigen Körper, wie wasserleere Phosphorsäure, beigemischt hat. Mit den Basen bildet sie die bernsteinsauren Salze, welche die neutralen Eisenoxydsalze mit einer eigenen blassrothen Farbe fällen und durch trockne Destillation zerlegt werden, indem die Säure in brenzliches Oel, Wasser, Essig, kohlensaures Gas und Kohlenwasserstoffgas verwandelt wird. Wird Bernsteinsäure in einem Strome von Ammoniakgas gelinde erhitzt, so bildet sich ein in Wasser und Alkohol leicht löslicher krystallisirender Körper, den D'Arcet Succinamid nennt und der kein Ammoniaksalz zu sein scheint, denn erst beim Erhitzen mit Kali wird Ammoniak daraus entwickelt (Pharm. Centralbl. 1835. S. 171 und 463).

Die Bernsteinsäure ist ihres hohen Preises wegen Verfälschungen unterworfen, die jedoch früher wohl häufiger vorgekommen sein mögen als jetzt. Schon die äussere Beschaffenheit der Säure wird eine solche Muthmassung erregen, wenn sie nicht gehörig krystallisirt ist. Ein zu grosser Gehalt an brenzlichem Oele, wodurch sie zum medicinischen Gebrauche untauglich wäre, wird durch die braune Farbe und den starken Geruch nach brenzlichem Bernsteinöle angezeigt. Es soll aber saures schwefelsaures Kali, mit Gips untermischt, ferner Weinstein, Weinsteinsäure, Sauerkleesalz, Salmiak, Zucker, Salpeter und Kochsalz beigemischt vorkommen. Eine unabsichtliche Verunreinigung durch bernsteinsaure Kalkerde rührt vielleicht zum Theil von der bei der Sublimation der Säure mechanischen Mitverflüchtigung dieses Salzes, grösstentheils aber wahrscheinlich von der zur Reinigung angewandten thierischen Kohle her.

Die meisten dieser Verfälschungsmittel bleiben im Rückstande, wenn man die Säure mit 2 Th. Alkohol digerirt, in welchem sich die reine Bernsteinsäure vollständig auflöst, oder auch, wenn man etwas von der Säure im Platinlöffel erhitzt, wo sie leicht zum Flusse kommen, ruhig wie Oel fliessen, beim Erkalten krystallisiren, bei stärkerer Hitze sich vollständig verflüchtigen muss, bis etwa auf einen geringen kohligen Rückstand, welcher von brenzlichem Oele herrühren kann. Bleibt ein weisser Rückstand, der in der wässrigen Auflösung sauer reagirt, dessen Auflösung mit essigsaurem Bleioxyd einen in wenig Salpetersäure unauflöslichen Niederschlag (schwefels. Bleioxyd). mit salzsaurem Baryt gleichfalls einen Niederschlag giebt, so war es saures schwefelsaures Kali. Eine geringe Beimischung von Schwefelsäure kann aber davon herrühren, dass bei der Sublimation der Säure dem Bernsteine etwas Schwefelsäure zugesetzt und etwas davon mit in die Höhe gerissen worden ist.

Beigemischte Weinsteinsäure kann nur in grösserer Menge an dem niederfallenden Weinsteine erkannt werden, wenn man zu der wässrigen Auflösung der Säure etwas concentrirte Kalilösung setzt, so jedoch, dass die Säure vorwaltend bleibt. Weit empfindlicher ist folgende Prüfungsmethode: es werden einige Gran der zu prüfenden Säure mit eben so viel zweifach chromsaurem Kali zusammengerieben und in einer Proberöhre mit 3 bis 4 Th. kalten Wassers übergossen, wobei die Auflösung bei vorhandener Weinsäure durch den entstehenden Weinstein trübe wird, und die rothe Farbe derselben unter Gasentwickelung in eine gelbbraune übergeht, weil die abgeschiedene Chromsäure durch die Weinsäure zum Theil zu Chromoxyd reducirt wird. Erhitzt man dann noch das trübe Gemisch über der Weingeistlampe, so tritt noch stärkere Gasentwickelung ein und die Flüssigkeit wird klar, aber zugleich von dunkel rothbrauner, ins Grüne ziehender Farbe, so dass sie bei auffallendem Lichte fast schwarz erscheint. In der Wärme wirkt auch noch die Weinsäure aus dem in der Kälte niedergefallenen Weinsteine desoxydirend auf die Chromsäure, und die Aenderung der Farbe tritt noch bedeutender hervor. Die Eigenschaft der Weinsäure, auf die Chrom-

Digitized by Google

säure desoxydirend zu wirken, theilt dieselbe nun zwar noch mit vielen andern Körpern, aber nicht mit der Bernsteinsäure.

Eine nach dem Verbrennen des Rückstandes zurückbleibende kalihaltige Kohle kann aber auch von Sauerkleesalz herrühren. Dann wird, gleicherweise auch bei einer Verfälschung mit reiner Kleesäure, eine Auflösung der zu prüfenden Säure mit schwefels. Kalke den unauflöslichen klees. Kalk erzeugen. Von Weinstein ist der Rückstand nach dem Verbrennen eine schwarze kalihaltige Masse, die gleichfalls mit Säuren braust.

Bleibt ein neutral reagirender Rückstand, so ist dieser Gips, wenn er in Wasser schwer auflöslich ist, Kochsalz aber, wenn er sich leicht auflöst und die Auflösung durch Silbersolution gefällt wird, auch das durchs Verdunsten wieder gewonnene Salz in der Hitze knistert (Spuren von salzsauren Salzen können durch Kochen der Bernsteinsäure mit ungereinigtem Kohlenpulver hineingekommen sein). Findet auf glühenden Kohlen eine Verpuffung statt, so war es Salpeter. Sollte der Rückstand nach dem Glühen Boraxsäure sein, so brennt der damit in Berührung gebrachte Weingeist mit grüner Flamme, und vor dem Löthrohre schmilzt sie zu einer Glasperle.

Salmiak ist in Alkohol unauflöslich und entwickelt beim Zusammenreiben mit Aetzkali oder Aetzkalk ammoniakalische Dämpfe. Zucker wird durch den süssen Geschmack erkannt, welchen das auf ein gleiches Gewicht Säure gegossene Wasser annimmt, und durch den Geruch nach verbranntem Zucker auf glühende Kohlen gestreut.

Die Bernsteinsäure wird als innerliches Heilmittel angewandt. Ihr Gehalt an brenzlichem Oele war in früheren Zeiten im Allgemeinen bedeutender als jetzt, wo sie häufig von beinahe völlig weisser Farbe vorkommt.

Acidum sulphuricum crudum. *Rohe Schwefelsäure.*

(Oleum vitrioli. *Vitriolöl.*)

Eine farblose, aufs Höchste ätzende Flüssigkeit von der Dicke eines Oels, aus Schwefelsäure und Wasser bestehend, bisweilen Blei, Eisen, auch Salpetersäure und andere fremdartige Substanzen enthaltend. Die Säure werde verworfen, welche durch Arsenik verunreinigt ist. Spec. Gew. = 1,840 bis 1,845.

Bewahre sie vorsichtig auf. Sie wird in chemischen Fabriken bereitet.

Acidum sulphuricum dilutum. *Verdünnte Schwefelsäure.*

(Spiritus Vitrioli. *Vitriolspiritus.*)

Nimm: *Rectificirte Schwefelsäure ein Pfund.*
Durch Eintröpfeln mische sie mit
destillirtem Wasser fünf Pfund.
Sie sei klar, farblos.

Digitized by Google

Acidum sulphuricum rectificatum seu depuratum. *Rectificirte oder gereinigte Schwefelsäure.*

(Acidum seu Oleum Vitrioli rectificatum seu depuratum. *Rectificirte oder gereinigte Vitriol-Säure oder Oel.*)

Rohe Schwefelsäure rectificire aus einer in ein Sandbad gesetzten gläsernen Retorte, wobei der zuerst übergehende sechszehnte Theil verworfen wird. Die erhaltene Säure bewahre vorsichtig in mit Glasstöpseln verschlossenen Gefässen.

Sie sei farblos, aufs Höchste ätzend, von schwefelsaurem Blei, Arsenik, wie auch von Salpetersäure frei. Spec. Gew. = 1,845.

Sie enthält in 100 Theilen 81 Theile wasserleerer Säure.

Die Schwefelsäure kommt zwar auch in der Natur in freiem Zustande, und zwar meistens in vulkanischen Gegenden, vor, jedoch mit so vielem Wasser verdünnt, dass sie technisch nicht benutzt werden kann. So fand Humboldt dieselbe in dem Pusambio (Essigfluss), welcher in einer Höhe von 1700 Toisen (= 10,000 Fuss) bei den Vulkanen Puracé und Satara (in der mittleren Kette der Anden von Neugranada gelegen) entspringt, und dessen Wasser so sauer ist, dass die Fische darin sterben, und dass der feine Wasserstaub in der Luft Schmerzen in den Augen erregt. Rivero hat dieses Wasser untersucht und in einem Litre (= 0,87 Preuss. Quart) desselben gefunden: 16,68 Gran Schwefelsäure, 2,84 Gran Salzsäure, 3,7 Gran Thonerde, 2,47 Gran Kalkerde und eine Spur Eisen. Die Oeffnung der genannten Vulkane ist mit einer 18 Zoll starken Schwefelkruste bedeckt, und dasselbe zeigt sich bei den Spalten des Berges. Aehnliche Verhältnisse finden sich bei einigen Vulkanen auf Java, wo sich ebenfalls viele Schwefeldämpfe entwickeln, die sich an den festen Gegenständen ansetzen, so dass auch hier die Krater ganz mit Schwefel inkrustirt sind. In dem Krater des Berges Idjeng auf der östlichen Seite der Insel findet sich der sogenannte Schwefelsäuresee, aus dem sich fortwährend Schwefeldämpfe entwickeln. Das Wasser dieses Sees ist weiss und enthält, nach einer Analyse von Vauquelin, als vorwaltenden Bestandtheil freie Schwefelsäure, demnächst schweflichte Säure, Salzsäure, schwefelsaure Thonerde, eine kleine Quantität gewöhnlichen Alauns, Gips, schwefelsaures Eisenoxydul und Spuren von Schwefel (Schweigger-Seid. N. Jahrb. 1832. VI, 225). Freie natürliche Schwefelsäure findet sich ferner in der Grafschaft Tenessee in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Der Ort, wo diese Säure sich bildet, ist unter dem Namen der sauren Quellen bekannt. Dieselben entspringen an einem kleinen, etwa 5 Fuss über der Erde sich erhebenden Hügel, der aus angespültem Erdreiche von grauliche Farbe besteht, in welchem sich eine grosse Menge Eisenkies in unendlichen kleinen Körnern befindet, die der allmähligen Verwitterung unterliegen. Bei trocknem Wetter nimmt die Menge der Säure zu (Froriep's Notizen 1829. Nr. 524. S. 230). An Basen gebundene Schwefelsäure kommt in allen Reichen der Natur vor, am häufigsten im Mineralreiche, in Gips, Vitriol, Alaun u. dergl.

Zur technischen Anwendung gelangt indessen nur die künstlich dargestellte Schwefelsäure, welche auf zwei verschiedenen Wegen gewonnen wird, und diesen entsprechende zwei verschiedene Arten von Schwefelsäure darstellt, je nachdem dieselbe aus dem Eisenvitriol durch Hitze ausgetrieben oder aus dem Schwefel durch Oxydation gewonnen wird.

Im 15. Jahrhunderte zeigte Basilius Valentinus zuerst, dass man aus dem

Digitized by Google

Eisenvitriol durch Destilliren eine höchst ätzende Säure von öliger Consistenz gewinnen könne, daher der Name Vitriolöl. Die fabrikmässige Gewinnung scheint aber zuerst in Nordhausen in Sachsen betrieben worden zu sein, daher heisst die auf diese Weise gewonnene Schwefelsäure auch jetzt noch Nordhäuser oder Sächsisches Vitriolöl, obgleich gegenwärtig auch in andern Ländern Schwefelsäure aus dem Eisenvitriol destillirt wird.

Die Methode, durch Verbrennen des mit Salpeter gemengten Schwefels Schwefelsäure zu gewinnen, soll schon im Jahre 1697 in England erfunden worden sein, doch wurde sie erst im 18. Jahrhunderte fabrikmässig benutzt, und die so gewonnene Säure erhielt den Namen Englische Schwefelsäure, welchen Namen sie auch jetzt noch führt, obgleich dergleichen Schwefelsäurefabriken nachher in allen Ländern errichtet worden sind.

Die Schwefelsäure kommt demnach im Handel unter dem Namen Sächsisches Vitriolöl und Englische Schwefelsäure vor, je nachdem sie nach der ersten oder zweiten Methode bereitet worden ist.

Die sächsische Schwefelsäure kann nur aus dem Eisenvitriol (schwefelsaurem Eisenoxydul) und nur an den Orten, wo dieses Salz sehr wohlfeil erzeugt wird, wie am Harz, in Böhmen u. s. w., gewonnen werden; die schwefelsauren Salze mit sehr mächtigen Basen, wie schwefelsaures Kali, Natron, Baryt, Kalkerde u. s. w., lassen auch in der stärksten Hitze ihre Säure nicht fahren; andere, wie schwefelsaure Thonerde, Kupferoxyd, erfordern eine so grosse Hitze zur Austreibung der Schwefelsäure, dass diese dabei in Sauerstoff und schweflichte Säure, welche beide gasförmig entweichen, zerfällt, was bei dem Eisenvitriol nur zu einem kleinen Theile und aus einem andern Grunde erfolgt. Dieses Salz enthält nämlich 7 Atome Krystallwasser, von denen 6 At. ihm leicht durch Erhitzen entzogen werden können. Dieses geschieht in Calciniröfen, worauf das weisse calcinirte, noch 1 At. Wasser enthaltende Salz in Kruken von Steingut gebracht wird, welche man in einem sogenannten Galeerenofen, in dem 120 Kruken durch eine Feuerung erhitzt werden, einlegt. Bei langsam angehender Feuerung wird zuerst das in dem Salze enthaltene Eisenoxydul auf Kosten eines Theils der Schwefelsäure oxydirt und in Eisenoxyd verwandelt, wobei die eines Theils Sauerstoff beraubte Schwefelsäure als Schwefligtsäuregas entweicht. Sobald die Entwicklung dieses Gases aufhört, wird nun bei verstärkter Hitze auch das schwefelsaure Eisenoxyd in der Art zersetzt, dass die bei hohen Hitzgraden flüchtige Schwefelsäure zuerst noch mit dem von dem Salze zurückgehaltenen Wasser, dann aber im wasserleeren Zustande in die nun angefügte Vorlage überdestillirt, das feuerbeständige Eisenoxyd aber zurückbleibt, welches nach dem Auswaschen unter dem Namen Colcothar, *Caput mortuum Vitrioli*, englisch Roth, als Farbematerial in den Handel gebracht wird.

Die Säure kommt gewöhnlich in steinzeugenen Flaschen, ungefähr 40 Pfund enthaltend, vor, ist mehr oder weniger dunkel gefärbt und hat bisweilen ein spec. Gewicht von 1,890. In Berührung mit der Luft stösst sie einen weissen Rauch aus, was darin seinen Grund hat, dass sie zwei verschiedene Modificationen von Schwefelsäure enthält, deren Erörterung weiter unten folgen wird; von dieser Eigenschaft führt sie auch die Benennung rauchende Schwefelsäure.

Die sächsische Schwefelsäure steht höher im Preise als die englische, weil die Bereitungskosten grösser sind, dennoch wird sie gesucht, weil sie eine eigene Anwendung hat, wozu die englische nicht mit gleichem Vortheile gebraucht werden kann, nämlich zur Auflösung des Indigo für die Art der Färbung von Wolle, welche den Namen sächsisches Blau erhalten hat.

Die englische Schwefelsäure wird durch Verbrennung des Schwefels auf Kosten des Sauerstoffs der Luft bereitet. Der Schwefel kann sich aber hierbei,

Digitized by Google

selbst im reinen Sauerstoffgase, nicht höher als zu schwefelichter Säure oxydiren, es muss daher die höhere Oxydation derselben bis zur Schwefelsäure auf andere Weise herbeigeführt werden. PHILLIPS in Bristol hat zwar gezeigt, was auch von MAGNUS und Andern bestätigt worden ist, dass dies unmittelbar durch die Luft vermittelst Platindraht oder Platinschwamm bewirkt werden könne, indessen hat bis jetzt diese Methode bei der Fabrikation im Grossen noch nicht Anwendung gefunden. Es wird nämlich das durch Verbrennen von Schwefel oder Schwefelkies in einem besonders dazu eingerichteten Ofen erzeugte Schwefelichtsäuregas in gehörigem Verhältnisse mit atmosphärischer Luft gemengt und mittelst einer Luftpumpe durch bis zum starken Glühen erhitzte Röhren von Platin oder Porzellan, welche Platinschwamm oder Platindraht enthalten, getrieben und das hier durch unmittelbare Oxydation gebildete Schwefelsäuregas beim Heraustreten aus der Röhre durch Wasser verdichtet. Diese jedenfalls in wissenschaftlicher Beziehung bemerkenswerthe Einwirkung des Platins ist von derselben Art, wie bei der Oxydation des Alkohols zu Essigsäure, wovon bei *Acetum crudum* die Rede gewesen ist, und bei der Entzündung des Wasserstoffgases in den Platinafeuerzeugen.

In den Fabriken wird die Oxydation des durch Verbrennen von Schwefel oder Schwefelkies unter Zutritt der Luft gebildten Schwefelichtsäuregases zu Schwefelsäure durch salpetrichte Säure oder auch selbst durch Salpetersäure bewirkt. Die Operation geschieht in aus Bleiplatten gebildeten Kammern von etwa 50 Fuss Länge, 27 Fuss Breite und 15 Fuss Höhe, von denen bisweilen 2 bis 3 mit einander in Verbindung gesetzt werden. Auf den Boden derselben wird einige Zoll hoch Wasser gegossen, um die Luft auf dem Maximum der Feuchtigkeit zu erhalten. Der Schwefel wird entweder auf einer Platte innerhalb der Kammer selbst, oder in einem darunter gestellten Ofen verbrannt, dessen Schornstein in die Kammer führt. Behufs der Oxydation des hierbei entstehenden Schwefelichtsäuregases zu Schwefelsäure werden Schalen, die $^1/_{12}$ bis $^1/_9$ Salpeter von dem angewandten Schwefel enthalten, in den Schwefel gestellt, wobei das salpetersaure Kali in der Art zerlegt wird, dass die Salpetersäure so viel Sauerstoff an die schweflichte Säure abtritt, dass diese zu Schwefelsäure wird, welche sich zum Theil mit dem Kali des Salpeters zu schwefelsaurem Kali verbindet, sie selbst aber bis zum Stickstoffoxydgas reducirt wird. Dieses Gas nun ist ausgezeichnet durch das Bestreben, durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in salpetrichte Säure überzugehen, welches wieder, wenn sie mit schwefelichter Säure in Berührung kommt, den eben aufgenommenen Sauerstoff an diese abtritt, welche dadurch zu Schwefelsäure wird, wogegen das eben wieder durch theilweise Desoxydation der salpetrichten Säure entstandene Stickstoffoxydgas seine vorige Einwirkung auf die atmosphärische Luft wiederholt, wenn nur die ihres Sauerstoffs beraubte Luft aus der Bleikammer fortgeführt und durch frische sauerstoffreiche ersetzt wird. In diesem letzteren Falle geschieht die Verbrennung des Schwefels nicht in einer grossen geschlossenen Bleikammer, sondern bei fortdauerndem Luftzuge und bei mehreren kleineren in Verbindung gesetzten Bleikammern, deren letzte in einen hohen Schornstein ausmündet. In allen Kammern muss Wasser vorhanden sein, weil, wenn auch Stickstoffoxydgas durch Aufnahme von Sauerstoff zu Salpetrichtsäuregas wird, Salpetrichtsäuregas und Schwefelichtsäuregas im vollkommen trocknen Zustande nicht auf einander einwirken, und Wasser zur Verdichtung des gebildeten Schwefelsäuregases nothwendig ist, damit dieses nicht mit der unverbrauchten Luft durch den Schornstein fortgeführt werde.

In andern Fabriken wird das erforderliche Stickstoffoxydgas durch Destillation des Zuckers mit Salpetersäure gewonnen, welches man in die Bleikammern

Digitized by Google

hineinleitet, wobei man als Rückstand in der Retorte Oxalsäure erhält, deren häufige technische Anwendung in der Färberei zum grossen Theile die Kosten deckt. Oder man lässt ein Gemenge von Schweflichtsäuregas und Salpetrichtsäuregas in einem gleichmässigen Luftstrome, der durch das Verbrennen des Schwefels unterhalten wird, durch zwei längliche mit einander verbundene Kammern hindurchgehen, so dass die in den Schornstein heraustretende Luft alle Schwefelsäure an das Wasser der zweiten Kammer abgegeben hat. Oder es wird auch das Schweflichtsäuregas mit aus besondern Gefässen verdampfender Salpetersäure in Berührung gebracht, in welchem Falle die Bildung der Schwefelsäure durch die leichte Zersetzbarkeit der Salpetersäure und die grosse Neigung der schweflichten Säure, durch Aufnahme von mehr Sauerstoff unter Mitwirkung des Wassers in flüssige Schwefelsäure überzugehen, bedingt ist. Bei dieser Fähigkeit der schweflichten Säure, die Salpetersäure zu zersetzen, scheint nun das wirkliche Vorkommen der letzteren in der käuflichen Schwefelsäure, wovon weiter unten, unerklärlich zu sein, indessen erfolgt diese Zersetzung nur, wenn die Salpetersäure in einer bedeutenden Menge Wasser aufgelöst und die schweflichte Säure in grossem Ueberschusse vorhanden ist. Salpetersäure, die in einer concentrirten Schwefelsäure enthalten ist, wird durch hineingeleitetes Schweflichtsäuregas nicht zerstört, was aber vollständig erfolgt, wenn die Säure mit Wasser verdünnt wird. Diese Reinigungsmethode ist denn auch in mehreren Fabriken bereits eingeführt, in der Art nämlich, dass die Schwefelsäure im verdünnten Zustande unter der Einwirkung von überschüssiger schweflichter Säure in den Kammern hervorgebracht wird.

Das Verbrennen des Schwefels wird so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit in den Bleikammern ein spec. Gew. von 1,35 bis 1,45 hat, worauf dieselbe in eine Bleipfanne abgezapft und hier so weit eingekocht wird, bis ihr Kochpunkt bis 168° R. und ihr spec. Gew. bis 1,75 gestiegen ist. Das Wasser ist nämlich flüchtiger als die Schwefelsäure und verdunstet deshalb mit Hinterlassung der Säure. Um aber alles Wasser wegzuschaffen, welches auf diese Weise abgeschieden werden kann, ist eine höhere Temperatur erforderlich, als das Blei vertragen kann, weshalb dann die Säure in grosse Retorten von Glas, oder in Destillirkessel von Platin gezapft und darin weiter erhitzt wird, und zwar so lange, als noch Wasser überdestillirt, oder besser das in den obern Theil des Destillirkessels von Platin luftdicht eingefügte Thermometer die Temperatur angenommen hat, bei welcher die concentrirteste Schwefelsäure verdampft. Die übergegangene schwächere Säure wird zurück in die Bleikammer gegeben. Die concentrirte Säure lässt man dann erkalten und zapft sie in grosse Gefässe von Glas oder Fayence, mit Pfropfen von Glas oder Fayence, welche durch geschmolzenen Schwefel befestigt und noch überbunden werden, um die Abstossung des Schwefels zu verhindern. Diese Gefässe werden, mit Stroh umgeben, in Körben verwahrt, um das Zerbrechen derselben zu verhüten, weil in diesem Falle die Säure Alles, was sie trifft, zerstören würde. Diese in den Handel kommende sogenannte englische Schwefelsäure ist wasserhaltige Schwefelsäure, deren spec. Gew. 1,850 ist. Sie enthält indess verschiedene fremde Materien, welche theils von dem Wasser herrühren, welches auf den Boden der Kammer gegossen wird, theils von der Operation; nämlich schwefelsaures Kali, welches bei der Verbrennung in kleinen Theilen umhergeworfen oder von dem Dampfe mit fortgerissen worden (und eine durch dieses Salz verunreinigte Schwefelsäure kann durch gehöriges Einkochen selbst bis zu einem spec. Gew. von 1,90 gebracht werden), schwefelsaures Blei und schwefelsaures Eisen, häufig auch Arsenik, da nur der vulkanische (wie der sicilianische) Schwefel frei von Arsen ist.

Die Herren Bussy und Leganu (Schw. J. XVI, 3. 1826. S. 368) haben aus

Digitized by Google

ihren Untersuchungen gefolgert, dass der Niederschlag, welcher sich bei der Concentration der englischen Schwefelsäure in den Gefässen ablagert, nicht, wie man bisher glaubte, schwefelsaures Bleioxyd, sondern ein wasserleeres schwefelsaures Eisenoxyd, bisweilen mit etwas Kieselerde vermengt, sei, daher entstanden, dass der verwendete Schwefel nicht destillirt ist, und stets noch etwas Schwefeleisen enthält, welches durch die Verbrennung in schwefelsaures Salz verwandelt, von der verdünnten Säure aufgelöst und erst bei der Concentration abgeschieden ist. Indessen geht doch aus den von GEIGER und andern Chemikern gemachten Beobachtungen hervor, dass der beim Verdünnen der englischen Schwefelsäure sich zeigende Niederschlag nicht nur nicht durch mehr zugesetztes Wasser sich löst, sondern dass selbst neue Trübung und Bildung eines weissen Präcipitats sich zeigte. Auch haben Proben mit Schwefelwasserstoffgas Bleigehalt in der Säure dargethan, es ist daher nicht immer und unbedingt dieser Niederschlag als schwefelsaures Eisenoxyd anzusehen.

Die Schwefelsäure wird aber auch Selen enthalten, wenn ein selenhaltiger Schwefel verbrannt worden ist, und dieser Stoff wird sich besonders bei der verdünnten Säure als rother Bodensatz ablagern. Aus derselben Ursache kann die Säure auch Arsenik enthalten.

Aber auch die destillirte sächsische Schwefelsäure ist nicht als rein zu betrachten, vielmehr enthält sie schwefelsauren Kalk, schwefelsaures Eisenoxyd und andere Unreinigkeiten, welche bisweilen $2\frac{1}{3}$ bis 3 Procent vom Gewichte der Säure betragen und von denen sie durch eine Rectification befreit werden kann.

Die rohe Schwefelsäure dient in der Medicin vorzüglich zur Bereitung mehrerer arzneilichen Präparate, in den Gewerben findet sie aber eine weit ausgedehntere Anwendung, und dass namentlich in der Färberei die sächsiche Schwefelsäure der englischen vorgezogen werde, ist bereits oben erwähnt; doch soll auch die letztere zur Auflösung des Indigs dadurch geschickt gemacht werden können, dass sie einige Minuten mit etwas Schwefel gekocht wird. STRATINGH glaubt, dass ausser der grössern Concentration der Säure durch das Erhitzen sie darum auflösend auf den Indig wirke, weil sie ihn (vermöge der gebildeten schwefligten Säure) partiell desoxydire, wodurch er leichter in Schwefelsäure löslich werde.

Von den beiden im Handel vorkommenden Sorten Vitriolöl hat die eine, die sächsische oder nordhäuser Schwefelsäure, die Eigenschaft, in Berührung mit der Luft einen weissen Rauch auszustossen. Der Grund hiervon ist der, dass sie zwei verschiedene Modificationen von Schwefelsäure enthält, nämlich die wasserfreie und die wasserhaltige Schwefelsäure. Erstere ist sehr flüchtig, strebt daher in die Luft zu entweichen; sie wird aber, wenn sie mit den Wasserdämpfen der atmosphärischen Luft in Berührung kommt, von denselben condensirt und bildet dann den scheinbaren Rauch. Man erhält daher wasserfreie Schwefelsäure, wenn man nordhäuser Vitriolöl gelind in einer Sandcapelle erhitzt, die mit einer sehr reinen und sehr trocknen Vorlage versehen sein muss, die man kalt erhält. Im Anfange sieht man einen Rauch von der Mündung der Retorte kommen und in die Vorlage niederfallen. Dieser Rauch wird durch die Feuchtigkeit gebildet, die in der Vorlage enthalten ist; es kommen darauf klare Tropfen, die, wenn die Temperatur der Vorlage unter 18° C. = 14,4° R. erhalten wird, zu einem Haufwerke von kleinen farblosen Krystallen gestehen. Die krystallisirte Säure gleicht dem Asbest, ist zähe und schwer zu durchschneiden, und kann zwischen den Fingern wie Wachs gerollt werden, ohne sie anzugreifen. Völlig trocknes Lackmuspapier wird von ihr nicht verändert. An der Luft stösst sie einen sehr dicken, undurchsichtigen und sauer riechenden Rauch aus, und es bedarf besonderer Vorsicht, um sie durch Schmelzen flüssig zu machen,

Digitized by Google

am besten durch Hinstellen in einer verstopften Flasche an einen + 25° C. = 20° R. warmen Ort. Ein gutes nordhäuser Vitriolöl kann nahe ¼ seines Gewichts an wasserfreier Schwefelsäure geben. Es kommt jedoch seit einiger Zeit rauchende Schwefelsäure im Handel vor, die nur ein künstliches Gemisch aus englischer Schwefelsäure mit etwas rauchender Säure, die darin aufgefangen worden, zu sein scheint, denn sie ist häufig bleihaltig, was nur bei der englischen vorkommen kann; sie taugt nicht zur Färberei und noch weniger zur Gewinnung der wasserleeren Säure.

Fourcroy hielt das nordhäuser Vitriolöl für eine Verbindung von Schwefelsäure und schwefliger Säure. Bucholz, Vogel und Döbereiner aber haben die Unrichtigkeit dieser Angabe und zugleich nachgewiesen, dass der rauchende Theil dieser Säure wasserfreie Schwefelsäure war, welcher sie auch die Eigenschaft verdankt, schon beim Schmelzpunkte des Eises zu einer weissen und aus Prismen zusammengehäuften Masse zu krystallisiren. Ihre Einwirkung auf andere Stoffe ist daher auch heftiger und zerstörender. Wenn ein oder einige Quentchen der wasserfreien Schwefelsäure mit so viel Wasser, als gerade hinreicht, um wasserhaltige Schwefelsäure zu bilden, gemischt werden, so geschieht diese Verbindung mit einer Feuererscheinung, die Säure wird plötzlich in Dämpfe verwandelt und das Gefäss mit einer Explosion zertrümmert. Die Schwefelsäure hat demnach eine starke Verwandschaft zum Wasser, und die gewöhnliche wasserhaltige Schwefelsäure von 1,850 spec. Gew. müssen wir als eine chemische Verbindung aus trockner Schwefelsäure und Wasser ansehen, welches letztere gerade erforderlich ist, um der ersteren die flüssige Gestalt zu geben, daher sie denn jetzt ihre zerstörenden Einwirkungen auf andere Stoffe äussert, woran die wasserfreie Schwefelsäure, wie wir gesehen haben, durch ihre trockne Form verhindert wird. Aber auch die wasserhaltige Schwefelsäure zeigt noch ein grosses Bestreben, mehr Wasser in sich aufzunehmen. Mischt man 4 Th. Schnee mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure von 0°, so wird die Temperatur der Mischung 80° R.; lässt man diese bis 0° erkalten und mengt sie dann mit 3 Mal so viel Schnee, so entstehen 46 bis 20° Kälte. Die Ursache hiervon ist, dass die Säure zuerst Wasser chemisch als Krystallwasser (Krystalleis) bindet, und dass dabei, wie bei allen chemischen Verbindungen, Wärme entwickelt wird, dass aber nachher, wenn der erkalteten Säure noch mehr Schnee zugesetzt wird, dieser von der flüssigen Säure aufgelöst wird und von ihr Wärme aufnimmt, um ebenfalls flüssig zu werden, ganz so, wie es der Fall ist, wenn Salze durch Lösung in Wasser geschmolzen werden. Man hat dieses Verhalten der Schwefelsäure benutzt, um auf möglichst wohlfeile Weise Eis im Grossen zu bereiten. Die Verwandschaft der Schwefelsäure zum Wasser ist auch die Ursache, dass diese Säure, in schlecht verschlossenen Gefässen aufbewahrt, die Feuchtigkeit der Luft an sich zieht, an Gewicht und Umfang zunimmt, zugleich aber auch verdünnt wird und ein geringeres specifisches Gewicht zeigt. Mischt man dieselbe mit Wasser, so entsteht auch hier Wärme, und zwar in einem solchen Grade, dass, wenn die Vermischung nicht mit Vorsicht und allmählig geschieht, die Flüssigkeit zum Theil mit Explosion umhergeschleudert, oder das Gefäss, wenn es von Glas ist, zersprengt wird. Am besten geschieht diese Vermischung, wenn man das Wasser mit einem Glasstabe in eine wirbelnde Bewegung versetzt und dann die Säure in einem dünnen Strahle mitten in den Wirbel hineingiesst, damit die Vereinigung der Säure mit dem Wasser nicht am Glase selbst, sondern mitten in der Flüssigkeit vor sich geht, auch die concentrirte Säure keine Zeit behält, zu Boden zu sinken. Sonst pflegt man auch kleinere Quantitäten Schwefelsäure auf einmal zuzusetzen und das Gemenge jedes Mal eine Weile umzuschütteln. Man kann auch auf die Schwefelsäure an den

Digitized by Google

Wänden des geneigten Gefässes das Wasser in einem dünnen Strahle vorsichtig herunterlaufen lassen, wo dann das specifisch leichtere Wasser die obere Schicht bildet und sich ganz allmählig mit der die untere Schicht bildenden Schwefelsäure verbindet, welches jedoch einige Tage erfordert. Gleiche und noch grössere Vorsicht erfordert die Mischung der Schwefelsäure mit Weingeist.

Bei Mischung der Schwefelsäure mit Wasser wird das Volumen des Gemisches nach dem Abkühlen kleiner, als das Volumen von beiden zusammengenommen vorher war. Gleiche Theile Säure und Wasser gemischt und auf die vorige Temperatur abgekühlt, verlieren $^{29}/_{1000}$, oder ziemlich 3 Procent von ihrem ersten Volumen. Dieses Zusammenziehen und die Wärmeentwickelung rühren davon her, dass es eine wirklich chemische Vereinigung der wasserhaltigen Schwefelsäure mit einem neuen Antheile Wasser ist, so dass, wenn 100 Th. wasserhaltiger Säure mit 37 Th. Wasser, wo jetzt die Säure und das Wasser gleich viel Sauerstoff enthalten, gemischt werden, die grösste Zusammenziehung des Volumens beider stattfindet.

Die Schwefelsäure löst auf und zerstört, besonders bei höherer Temperatur, alle brennbaren zusammengesetzten Körper. Sie zeigt aber auch die merkwürdige Eigenschaft, einfache oxydirbare Stoffe aufzulösen, ohne dieselben zu oxydiren, und zwar ausser den Cyanmetallen, wie Berzelius, und dem Sublimat, wie Vogel gezeigt haben, nicht blos Schwefel und Selen, zu deren Oxyden sie keine Verwandschaft hat, sondern auch Tellur und Silber (Vogel in Kastn. Archiv XVI. S. 108), mit deren Oxyden sie krystallisirbare Verbindungen eingeht, und zwar wird Tellur nach Fischer (Poggend. Ann. XVI. 1829. S. 118) von wasserfreier Schwefelsäure nicht, wohl aber von Vitriolöl aufgelöst. Schwefel wird nur von wasserfreier Schwefelsäure aufgelöst, wodurch eine blaue, grüne und braune Verbindung entsteht, und Wach (Schw. N. J. XX. 1827. 5. S. 1) hat gezeigt, dass die erstere Verbindung die geringste Menge, die letztere die grösste Menge Schwefel aufgelöst enthalten. Nach einigen Tagen scheidet sich der Schwefel weiss ab. Nach Wach giebt nämlich 1 Th. Schwefel mit 10 Th. wasserfreier Schwefelsäure, bei Abhaltung der Luftfeuchtigkeit, blaue Säure, 1 Th. Schwefel mit 6,66 Th. Säure eine grüne und 1 Th. Schwefel mit 5 Th. Säure eine klare, braune Auflösung, die keinen Schwefel mehr auflöst. (Die erste enthält noch einmal so viel Schwefel wie die letzte, man sollte also vermuthen, dass 7,5 das richtige Verhältniss für die mittlere sei; und diese 3 Verbindungen wären dann $S + 2\dot{S}$, $S + 3\dot{S}$, $S + 4\dot{S}$). Nach Fischer (a. a. O.) durchläuft die Auflösung des Schwefels in wasserfreier Schwefelsäure schnell die bekannten Farben bis zum Blau, und ist mehr Schwefel angewandt, als zur Bildung dieser blauen Flüssigkeit nöthig ist, so bleibt der übrige unaufgelöst zurück. Nach einiger Zeit aber wird die blaue Farbe immer schwächer und ist nach 24 bis 48 Stunden ganz vernichtet, so dass die Flüssigkeit ganz farblos oder nur schwach grünlich-gelb erscheint, wobei sich ein Theil Schwefel mit grau-weisser Farbe abgesondert hat. Diese entfärbte Flüssigkeit ist schweflige Säure, dadurch gebildet, dass die Schwefelsäure einen Theil ihres Sauerstoffs an den Schwefel abgegeben hat. Selen löst sich nach Magnus (Poggend. Annal. X. S. 494) in Schwefelsäure mit schön grüner Farbe auf; Wasserzusatz scheidet unverändertes Selen ab, es verhält sich wesentlich wie Tellur. Das rothe Pulver, welches bisweilen beim Vermischen der käuflichen Schwefelsäure schon mit gleichen Theilen Wassers ausscheidet, ist Selen und der Aufsammlung werth. Jod verhält sich ähnlich gegen wasserfreie Schwefelsäure. Gepulvertes metallisches Tellur löst sich in Vitriolöl ohne Gasentwickelung vollkommen auf; Wasser scheidet aus der carmoisinrothen Flüssigkeit das Tellur als dunkelbraunes

Digitized by Google

metallisches Pulver wieder ab. Die Schwefelsäure wird von vielen Körpern, welche Kohle in ihrer Zusammensetzung enthalten, selbst in der Kälte geschwärzt, so dass hineinfallender Staub, Stückchen von Kork, Wachs, Stroh u. s. w., nach Verhältniss der Menge, sie gelb, braun oder schwarz färben, z. B. Zucker und Tischlerleim. Wird die geschwärzte Säure erhitzt, so zersetzt sie sich, indem die darin befindliche Kohle zu Kohlensäure oxydirt, die Säure aber in schweflige Säure verwandelt wird, welche mit der Kohlensäure in Gasgestalt entweicht. Ist der brennbare Körper auf Kosten der Säure völlig zerlegt und die Kohle oxydirt, so wird die Säure wieder klar und farblos; man kann daher eine geschwärzte Säure durch Kochen wieder farblos und wasserhell machen. Die Ursache von der Schwärzung der Säure ist, dass, wenn ein Körper hineinfällt, der aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, den gewöhnlichen Bestandtheilen der organischen Körper, besteht, der Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser verbinden und die Säure verdünnen, ein anderer Theil davon aber sich theils in eine Art Zucker, theils in Essigsäure verwandelt, und der Rückstand, welcher nun kohlenartiger als vorher geworden ist, die Säure schwärzt. Verdünnt man die geschwärzte Säure mit Wasser, so fällt die Kohle mit einem sehr geringen Antheile Wasserstoff als schwarzes Pulver zu Boden. Die Schwefelsäure muss daher nur in Glasgefässen mit guten eingeschliffenen gläsernen Pfropfen aufbewahrt werden.

Da die im Handel vorkommenden Arten gewöhnlicher Schwefelsäure nicht allein stets mehr oder weniger gefärbt, sondern auch mit den bereits früher angegebenen Körpern verunreinigt sind, so muss die zum medicinischen Gebrauche bestimmte Schwefelsäure der Rectification unterworfen werden. Diese Operation ist aber sehr schwierig zu bewerkstelligen, weil zur Destillation der Säure eine sehr hohe Temperatur erfordert wird und weil in dem Grade, als die Säure übergeht, die aufgelösten Materien zu Boden fallen, wodurch ein stossweisses Kochen entsteht, das entweder die Retorte mechanisch zertrümmert, oder ihren Hals und die Vorlage zersprengt, indem bei jedem Stosse eine Menge heisser Dämpfe mit Heftigkeit übergetrieben werden. Diesen üblen Umständen kann indessen vorgebeugt werden, wenn man die Operation so einrichtet, dass der Boden der Retorte nicht erhitzt, sondern dass die Destillation mittelst von den Seiten und von oben angebrachter Wärme bewirkt wird, wodurch die Destillation sowohl stark als sicher vor sich geht. Man kann auch die Gefahr des Zersprengens dadurch vermindern, dass man gewundenen Platindraht in die Schwefelsäure bringt und diesen so viel als möglich gleichförmig darin vertheilt. Der Platindraht wird nicht von der Schwefelsäure angegriffen, dient aber als ein guter Wärmeleiter, die von unten zuströmende Hitze gleichmässig durch die ganze Menge der Schwefelsäure zu vertheilen, daher diese dann ohne Stossen überdestillirt, was aber nur so lange dauert, bis die Salze, wie schwefelsaures Bleioxyd, sich ausscheiden und zu Boden fallen, worauf das stossende Kochen und die Gefahr des Zersprengens der Gefässe wieder eintritt. Am sichersten ist es, die Säure vor der Destillation zu verdünnen und durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas von allen metallischen Beimengungen zu befreien, darauf durch Verdunstung in einem offenen Gefässe zu concentriren, ein wenig schwefelsaures Ammoniak zuzusetzen (weiter unten davon), und dann in einem Sandbade der Destillation zu unterwerfen, bei der dann das Kochen ohne Stossen und ohne die Gefahr des Uebersteigens von Statten geht. Die Fugen der vorgelegten geräumigen Vorlage werden blos mit Papier umwickelt und diese selbst kalt erhalten. Hat man nordhäuser Vitriolöl der Rectification unterworfen, so geht zuerst die rauchende wasserleere Schwefelsäure über, deren Dämpfe sich in der kalten Vorlage zu einer seidenartig glänzenden Masse verdichten,

Digitized by Google

die sich meistens in sternförmigen Gruppen zusammenhäuft. Wenn man bemerkt, dass die Dämpfe nachgelassen und die rückständige Säure weiss wird, so wechselt man die Vorlage und erhält das Feuer so, dass die Säure gelind kocht, und fährt so lange fort, als etwas übergeht. Das Destillat muss in reinen trocknen gläsernen Flaschen mit eingeriebenen Glasstöpseln, um sie gegen Staub, Unreinigkeiten und Anziehung von Wasser aus der Luft zu schützen, sorgfältig aufbewahrt werden.

Die reine concentrirte Schwefelsäure ist eine klare, geruch- und farblose, ölartige Flüssigkeit. Sie ist eine der stärksten Säuren, die mehr ätzend ist und die auf alle organische Stoffe zerstörend einwirkt. Sie gehört zu den am wenigsten flüchtigen Flüssigkeiten und siedet erst bei + 260,8° R.; das beim Kochen gebildete Gas verdichtet sich leicht zu einem dicken, weissen und schweren Rauche, welcher sauer und ätzend ist und leicht zum Husten reizt. Mit den Basen bildet sie eigenthümliche Salze, welche, mit einem Barytsalze in Berührung gebracht, unauflösliche schwefelsaure Baryterde — Schwerspath — erzeugen. Andere in Wasser unauflösliche schwefelsaure Salze werden in Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) aufgelöst und dann mit aufgelöstem Chlorbaryum (salzsaurem Baryt) gefällt. Mit Kohlenpulver erhitzt erzeugen die schwefelsauren Salze Schwefelmetalle (sogenannte Schwefellebern bei den schwefelsauren Neutralsalzen). Das spec. Gewicht ist 1,840 bis 1,850.

Ueber den Gehalt an wasserleerer und wasserhaltiger Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten in der Schwefelsäure ist von Ure folgende Tabelle mitgetheilt worden:

Spec. Gew.	Wasserleere Säure	Schwefelsäurehydrat	Spec. Gew.	Wasserleere Säure	Schwefelsäurehydrat
1,8485	81,54	100	1,6090	57,89	71
1,8475	80,72	99	1,5975	57,08	70
1,8460	79,90	98	1,5868	56,26	69
1,8439	79,09	97	1,5760	55,45	68
1,8410	78,28	96	1,5648	54,63	67
1,8376	77,40	95	1,5503	53,82	66
1,8336	76,65	94	1,5390	53,00	65
1,8290	75,83	93	1,5280	52,18	64
1,8233	75,02	92	1,5170	51,37	63
1,8179	74,20	91	1,5066	50,55	62
1,8115	73,39	90	1,4960	49,74	61
1,8043	72,57	89	1,4860	48,92	60
1,7962	71,75	88	1,4760	48,11	59
1,7870	70,94	87	1,4660	47,29	58
1,7774	70,12	86	1,4560	46,58	57
1,7673	69,31	85	1,4460	45,68	56
1,7570	68,49	84	1,4360	44,85	55
1,7465	67,68	83	1,4265	44,03	54
1,7360	66,86	82	1,4170	43,22	53
1,7245	66,05	81	1,4073	42,40	52
1,7120	65,23	80	1,3977	41,58	51
1,6993	64,42	79	1,3884	40,77	50
1,6870	63,60	78	1,3788	39,95	49
1,6750	62,78	77	1,3697	39,14	48
1,6630	61,97	76	1,3612	38,32	47
1,6520	61,15	75	1,3530	37,51	46
1,6415	60,34	74	1,3440	36,69	45
1,6321	59,55	73	1,3345	35,88	44
1,6204	58,74	72	1,3255	35,06	43

Digitized by Google

Spec. Gew.	Wasserleere Säure	Schwefelsäurehydrat	Spec. Gew.	Wasserleere Säure	Schwefelsäurehydrat
1,3465	34,25	42	1,1480	17,12	21
1,3080	33,43	41	1,1410	16,31	20
1,2999	32,61	40	1,1330	15,49	19
1,2913	31,80	39	1,1246	14,68	18
1,2826	30,98	38	1,1165	13,86	17
1,2740	30,17	37	1,1090	13,05	16
1,2654	29,35	36	1,1019	12,23	15
1,2572	28,54	35	1,0953	11,41	14
1,2490	27,72	34	1,0887	10,60	13
1,2409	26,91	33	1,0809	9,78	12
1,2334	26,09	32	1,0743	8,97	11
1,2260	25,28	31	1,0682	8,15	10
1,2184	24,46	30	1,0644	7,34	9
1,2108	23,65	29	1,0544	6,52	8
1,2032	22,83	28	1,0477	5,71	7
1,1956	22,01	27	1,0405	4,89	6
1,1876	21,20	26	1,0336	4,08	5
1,1792	20,38	25	1,0268	3,26	4
1,1706	19,57	24	1,0206	2,446	3
1,1626	18,75	23	1,0140	1,63	2
1,1549	17,94	22	1,0074	0,8154	1

Die concentrirteste Schwefelsäure, das Schwefelsäurehydrat, hat, dieser Tabelle zufolge, wenn sie rein ist und ihr specifisches Gewicht nicht durch fremdartige Substanzen vergrössert wird, ein spec. Gew. von 1,8485, wird durch die Formel $\dot{H}\ddot{S} = 613{,}644$ bezeichnet und besteht aus 81,54 Säure und 18,46 Wasser. Das grössere specifische Gewicht der rauchenden Schwefelsäure wird, abgesehen von fremden Beimischungen, schon dadurch bedingt, dass das Schwefelsäurehydrat noch wasserleere Schwefelsäure aufgelöst enthält. Die letztere ist $\ddot{S} = 501{,}165$ und besteht aus 40,14 Schwefel und 59,86 Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist $^1/_3$ ihres Sauerstoffgehalts, d. h. sie erfordert von jeder Base, von welcher Art dieselbe auch sein mag, um damit ein Salz zu bilden, ein solches Gewichtsquantum, dass dieses $^1/_3$ so viel Sauerstoff als sie selbst enthalte.

Bei der wasserleeren Schwefelsäure ist der grossen Heftigkeit Erwähnung geschehen, mit welcher dieselbe das Wasser aufnimmt, wenn ihr davon nur so viel dargeboten wird, als zur Bildung des Schwefelsäurehydrats, $\dot{H}\ddot{S}$, gerade erforderlich ist. Diese Heftigkeit hängt davon ab, dass hier eine innige chemische Verbindung zwischen Schwefelsäure und Wasser erfolgt, die so stark ist, dass sie durch keinen Temperaturgrad aufgehoben, sondern nur unzersetzt bei hoher Temperatur verflüchtigt werden kann, dass nur Basen das Wasser, welches hier selbst die Stelle einer Base vertritt, austreiben, so dass aus dem Schwefelsäurehydrat wohl wasserleere schwefelsaure Salze, aber nicht mehr wasserleere Schwefelsäure dargestellt werden können. Diese Neigung der Schwefelsäure, sich mit Wasser zu verbinden, ist aber selbst in dem Hydrate noch nicht erloschen, was aus der Temperaturerhöhung beim Vermischen mit Wasser und aus der entstehenden Volumsverminderung hervorgeht. Es muss also nicht blos die rauchende Schwefelsäure, welche durch ihren Gehalt an wasserleerer Schwefelsäure besonders hygroscopisch ist und dabei ihre rauchende Eigenschaft einbüsst, sondern auch die gewöhnliche concentrirte Schwe-

Digitized by Google

felsäure vor dem Zutritte der Luft sorgfältig geschützt aufbewahrt werden, weil sie das stets in der Atmosphäre vorhandene Wassergas verdichtet und sich dadurch verdünnt. Wenn zu dem Schwefelsäurehydrat noch 1 At. Wasser hinzugesetzt wird, $\dot{H}\ddot{S} + \dot{H}$, so schiesst sie jetzt bis auf 0° erkältet in Krystallen von 1,78 spec. Gew. an, die erst bei + 4° C. = 3,2° R. schmelzen, wogegen das Schwefelsäurehydrat, $\dot{H}\ddot{S}$, erst bei — 34° C. = 27,2° R., zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Die Schwefelsäure kann vielfache Verunreinigungen enthalten, von denen einige sich selbst in der rectificirten Säure finden können. Eine besondere Berücksichtigung verdient die Verunreinigung mit arsenichter Säure, dadurch herbeigeführt, dass ein arsenhaltiger Schwefel zur Fabrication der Säure angewandt wurde, durch dessen Verbrennen dann schweflichte Säure und arsenichte Säure entstehen mussten, welche letztere dann auch in der Schwefelsäure zurückbleibt. Um die Schwefelsäure hierauf zu prüfen und zugleich davon zu befreien, muss dieselbe mit 2 Th. Wasser verdünnt werden (die concentrirte Säure wirkt selbst zersetzend auf das Reagens), worauf man so lange Schwefelwasserstoffgas hineinleitet, bis die in der Ruhe geklärte Flüssigkeit davon nicht mehr getrübt und verändert wird, worauf man das überschüssige Schwefelwasserstoffgas durch Erwärmen verjagt und die abgeklärte Flüssigkeit von dem Bodensatze abhebt. Eine auf solche Weise gereinigte Säure ist zu pharmaceutischen Präparaten selbst der destillirten vorzuziehen. Diese bisher häufige Verunreinigung der käuflichen Schwefelsäure mit arsenichter Säure, die auch in die rectificirte übergeht, wird jetzt schon meistentheils in den Fabriken weggeschafft, und zwar dadurch, dass man in die noch verdünnte Säure, wie sie aus den Bleikammern kommt, Schwefelwasserstoffgas hineinleitet, wodurch die arsenichte Säure vollständig als Schwefelarsen gefällt wird ($\ddot{A}s + {}_3\dot{H}S = {}_3\dot{H} + AsS^3$), besonders da die Schwefelsäure, wie sie aus den Bleikammern kommt, immer schweflichte Säure enthält, welche sich mit Schwefelwasserstoff gegenseitig zersetzt ($\ddot{S} + {}_2HS = {}_2\dot{H} + {}_3S$), so dass auch etwas Schwefel ausscheidet, welcher das Niedersinken des Schwefelarsens befördert. Wenn dennoch in der mit Schwefelwasserstoffgas behandelten käuflichen Schwefelsäure eine freilich ausserordentlich geringe Quantität arsenichter Säure gefunden worden ist, so rührt dies davon her, dass beim Abheben der Säure vom gefällten Schwefelarsen etwas von diesem mit fortgerissen wird und dieses sich dann beim Concentriren der Säure in arsenichte Säure, welche in der Flüssigkeit bleibt, und in schweflichte Säure zersetzt.

Eine andere Verunreinigung der Schwefelsäure ist die mit Salpetersäure, salpetrichter Säure oder Stickstoffoxyd, wozu bei der englischen Schwefelsäure schon die Bereitungsweise Veranlassung giebt, die aber auch selbst bei der rauchenden vorkommt, dadurch nämlich, dass auf böhmischen Vitriolhütten bei der Destillation etwas Salpetersäure vorgeschlagen wird, um ein möglichst farbloses Destillat zu erhalten. Auf diese Verunreinigung haben besonders WACKENRODER (Annal. d. Pharm. 1836. XVIII. 152) und BARRUEL (ebend. 1837. XXII. 286) aufmerksam gemacht; letzterer fand in allen von ihm untersuchten Schwefelsäuren merkliche Spuren von Salpetersäure und dass diese durch Destillation nicht abgeschieden werden kann. Ihre Gegenwart wird dadurch erkannt, dass, wenn man eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zu der Schwefelsäure mischt, die Flüssigkeit nach dem verschiedenen Salpetersäuregehalt schön purpurroth oder weinroth wird. WACKENRODER fand nicht Salpetersäure, sondern salpetrichte Säure; beim Verdünnen der Säure mit etwa der doppelten Menge Wassers entwich nämlich salpetrichte Säure, die auch an der Entfärbung des rothen schwefelsauren Manganoxyds, des rothen mangansauren Kali's und

Digitized by Google

an der Reduction der Chromsäure in zweifach chromsaurem Kali zu grünem Chromoxyd, welches sich in der Schwefelsäure auflöst, erkannt wird, indem diese Reactionen der Salpetersäure nicht zukommen. ADOLPH ROSE (POGG. Annal. d. Phys. 1840. L. 161) folgert aus seinen Versuchen, dass weder Salpetersäure noch salpetrichte Säure, sondern Stickstoffoxyd die verunreinigende Substanz in der Schwefelsäure sei, was indessen wohl nicht für alle Fälle gültig bleibt. Um nun diese Verunreinigung aus der Schwefelsäure zu entfernen, hat PELOUZE eine sehr einfache Methode angegeben. Man mischt nämlich zu der concentrirten Säure 2 bis 3 Tausendtheile vom Gewichte der Säure schwefelsaures Ammoniak hinzu und erhitzt bis zu 128° R.; hierbei treten der Sauerstoff aus dem Stickstoffoxyde oder der Salpetersäure und der Wasserstoff aus dem Ammoniak zu Wasser zusammen, der Stickstoff aus beiden Verbindungen entweicht gasförmig und es bleibt höchstens ein äusserst geringer Theil des Ammoniaksalzes als überschüssig in der Schwefelsäure zurück, was für ihre Anwendung nicht hinderlich ist.

Schwefelsaures Bleioxyd findet sich nicht selten in der englischen Schwefelsäure. Durch Schwefelwasserstoffgas wird dieses Salz in der concentrirten, auch selbst in der mit gleichem Gewichte Wasser verdünnten Säure nicht einmal angezeigt, viel weniger ausgeschieden; wird aber die Säure neutralisirt, so tritt sogleich Reaction ein. Das Salz scheidet aber schon vollständig aus, wenn man die Säure mit 4 bis höchstens 8 Th. Wasser verdünnt und stehen lässt. Man hat auch Zinn in der Schwefelsäure gefunden, aus der Löthung der Bleikammern herrührend und daran erkennbar, dass, wenn die verdünnte Säure mit Schwefelwasserstoffgas behandelt worden, von den gefällten Schwefelmetallen Schwefelarsen und Schwefelzinn in hydrothionsaurem Ammoniak auflöslich sind und dass diese Auflösung, zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Salpetersäure behandelt, Zinnoxyd giebt, welches weder in Wasser noch in Salpetersäure auflöslich ist. In zinnhaltiger Schwefelsäure ist keine Spur Blei vorhanden, weil das Blei aus seinen Auflösungen durch Zinn metallisch gefällt wird.

Selen, von selenhaltigem Schwefel herrührend, scheidet als rothes Pulver aus, wenn die Säure mit Wasser oder Alkohol verdünnt wird.

In der rauchenden Schwefelsäure findet sich schwefelsaures Eisenoxyd, welches auch in der englischen Säure vorkommt, nebst schwefelsaurem Kali und andern beigemischten feuerbeständigen Salzen, welche zurückbleiben, wenn die Schwefelsäure in einem Platintiegel verdampft wird.

HERZOG (Archiv d. Pharm. 1845. XLIV. 168) fand in 10,000 Th. der Schwefelsäure vom Harze: wasserleere Säure 7857,14; Wasser 2135,33; schwefels. Kali und Natron 2,41; schwefels. Bleioxyd 1,99; schwefels. Eisenoxyd 1,25; schwefels. Thonerde 0,99; schwefels. Kalk 0,26; arsenichte Säure 0,39; Antimonoxyd mit Spuren von Bleioxyd 0,24; schweflichte Säure Spuren.

Acidum tannicum. *Gerbesäure.*

(Acidum scytodephicum. *Tanninum.*)

Nimm: In ein grobes Pulver gebrachte *Galläpfel so viel du willst.* Schütte sie in einen gläsernen Scheidetrichter, der mit einer langen Röhre versehen ist, welche an der Basis mit einem Korkpfropfen verschlossen und mit Baumwolle angefüllt ist. Dann giesse auf

Aether, der mit dem *zehnten Theile destillirten Wassers* gemischt worden, *soviel,*

Digitized by Google

dass die Galläpfel bedeckt werden, und schliesse den Trichter mit dem Stöpsel.

Stelle es 24 Stunden hindurch an einem kalten Orte bei Seite. Hernach entferne den unteren Korkpfropfen und öffne den oberen Stöpsel ein wenig, damit das Flüssige ausfliessen könne, was man in einem passenden gläsernen Gefässe auffängt. Die Operation werde mit neuem zugesetztem verdünnten Aether wiederholt. Die erhaltenen Flüssigkeiten werden gemischt und bei Seite gestellt. Die obere helle Schicht werde abgesondert, die untere dickliche aber in eine Schale ausgegossen und an einen lauwarmen Ort hingestellt, damit das Flüssige verdampfe. Die zurückbleibende Masse zerreibe in ein Pulver und bewahre sie in einem gut verschlossenen Gefässe auf.

Es sei ein Pulver von gelber Farbe, von sehr zusammenziehendem Geschmacke, mit Wasser eine fast klare Auflösung gebend.

Viele vegetabilische Stoffe enthalten eine grössere oder kleinere Menge einer Substanz, die wegen ihrer Eigenschaft, sich mit dem thierischen Gewebe der Haut zu verbinden, welche dadurch, wie man es nennt, gegerbt wird, Gerbestoff (Tannin) genannt worden ist. Diese Operation ist zwar von Alters her bekannt, allein die Substanz, welche sich dabei mit der Haut verbindet, ist zuerst von Deyeux, und mit noch grösserer Genauigkeit von Seguin unterschieden worden, und mehrere Chemiker, Proust, Trommsdorff, Thomson, Bouillon-Lagrange, haben sich bemüht, Methoden aufzufinden, um sie von andern Bestandtheilen, die zugleich in gerbestoffhaltigen Pflanzen vorkommen, zu trennen. Je vollständiger dieses nun in der neuern Zeit gelungen ist, je besser die Eigenschaften des Gerbestoffs erkannt worden sind, desto mehr hat man sich überzeugt, dass diese Substanz zu den Pflanzensäuren, wenn gleich zu den schwächern, gerechnet und der Name Gerbestoff also in Gerbesäure umgewandelt werden müsse. Sowie man aber in den Pflanzen nicht etwa einen allgemeinen Extractivstoff annehmen kann, der nur verschiedene Eigenschaften zeigt je nach den verschiedenen Beimengungen, als Bestandtheilen der Pflanzen, so kann man auch nicht eine allgemeine Gerbesäure, in den verschiedenen Pflanzen durch andere beigemengte Bestandtheile modificirt, annehmen, sondern es giebt verschiedene Gerbesäuren, und als solche werden noch die Catechugerbesäure, die Chinagerbesäure und die Kinogerbesäure beschrieben werden. Die Gerbesäuren kommen sämmtlich darin überein, dass sie Lackmuspapier röthen, einen zusammenziehenden, aber nicht sauren Geschmack haben, dass sie die Auflösung von Leim und Eiweiss fällen, sich mit mehreren thierischen Geweben vereinigen, vorzüglich mit der Fleischfaser und solchen Häuten, welche beim Kochen in Leim verwandelt werden, z. B. der Haut, die dadurch gegerbt wird. In Berührung mit der atmosphärischen Luft absorbiren sie aus derselben Sauerstoff, werden dadurch verändert und geben Veranlassung zur Entstehung neuer Gebilde. Gegen die starken Mineralsäuren übernehmen sie die Rolle einer Base und geben mit ihnen Verbindungen, die, wenn Ueberschuss der Säure vorhanden ist, schwerlöslich in Wasser sind, leicht aber davon aufgelöst werden, wenn die überschüssige Säure entfernt wird. Doch giebt es auch hierin Abstufungen, so dass einige Gerbesäuren gar nicht durch die Mineralsäuren gefällt werden. Mit den Basen verbinden sie sich zu eigenthümlichen

Digitized by Google

Salzen, die nur höchst schwierig oder gar nicht krystallisirt erhalten werden können; die mit den Erden und Metalloxyden sind meistens unauflöslich. Ausgezeichnet ist ihre Reaction auf die Eisenoxydsalze, welche dadurch mit dunkelblauer oder mehr oder weniger rein dunkelgrüner, bei grösserer Concentration mit schwarzer Farbe gefällt werden, worauf die früher gebräuchlich gewesene Eintheilung in eisenblaufällenden und in eisengrünfällenden Gerbestoff gegründet war; der Niederschlag ist in Wasser unauflösliches gerbesaures Eisenoxyd.

Die Gerbesäuren gehören zu den sehr allgemein verbreiteten Bestandtheilen des Pflanzenreichs. Man findet sie in einigen perennirenden Wurzeln von jährigen Kräutern, wie *Tormentilla*, *Bistorta* u. s. w., in der Rinde der meisten Baumstämme und in den jungen Zweigen von Sträuchern und holzigen Pflanzen. Am reinsten ist sie im Holze; gegen die Oberfläche der Rinde zu nimmt sie eine dem Extractabsatze (oxydirten Extractivstoff) ähnliche Beschaffenheit an. In den Blättern der Kräuter findet sich selten Gerbesäure (bei *Saxifraga crassifolia* jedoch in Menge), wogegen sie in den Blättern der Bäume und Sträucher, z. B. Eichen und Birken, vorkommt, sich jedoch gegen den Herbst zu vermindert; in *Arbutus Uva Ursi*, *Vaccinium Myrtillus*, *Rhus coriaria* (Sumach) u. a. m. Sie kommt ferner vor in den Schalen von Früchten und Samen, sowie in deren Scheidewänden, z. B. in den Erlen- und Fichtenzapfen, in den Hülsen verschiedener Leguminosen, in der Schale fleischiger Früchte, wie in den Vogelkirschbeeren, Hambutten, rothen Weintrauben und in unreifen Früchten, aber nur selten in Blumenblättern, gleichsam ausnahmsweise in *Punica Granatum* und *Rosa*, im Fleische reifer Früchte und Samen, nicht in jährigen Pflanzen.

In dem ganzen Geschlechte *Quercus* ist nun eine eigenthümliche Gerbesäure, die Eichengerbesäure, *Acidum quercitannicum*, enthalten, und zwar im Holze des Stammes und der Wurzel, in der Rinde wie in den Blättern, am reichlichsten aber in den Galläpfeln. In diesen letzteren ist sie nur durch wenig fremde Substanzen verunreinigt, so dass sie daraus am leichtesten dargestellt werden kann. Um diese zu gewinnen, giebt es zwar verschiedene Methoden, doch verdient die von Pelouze (Journ. f. prakt. Chem. 1835. II. S. 304) den Vorzug, da sie leicht ausführbar und zur Darstellung einer völlig reinen Säure am besten geeignet ist. Der ganze Apparat, wie er von Pelouze angegeben wurde, besteht in einer langen, nicht zu engen Glasröhre, die durch einen durchbohrten Kork hindurchgesteckt und vermittelst desselben in einer gewöhnlichen Carafine so gerade aufgestellt wird, dass das Ende der Röhre etwas von dem Boden der Flasche entfernt bleibt. Vorher hat man das untere Ende der Glasröhre mit etwas loser Baumwolle verstopft, so dass das in die Röhre hineinzuschüttende Galläpfelpulver nicht herausfallen kann. In den obern Theil der nicht mit dem Pulver angefüllten Glasröhre giesst man gewöhnlichen Aether, der nicht durch Chlorcalcium völlig wasserfrei gemacht sein darf, setzt einen Kork leise auf und überlässt das Ganze sich selbst. Auch der Kork, durch den die Röhre gesteckt, mit dem also die Carafine luftdicht verschlossen ist, darf nicht luftdicht schliessen. Der Aether zieht sich langsam durch das Galläpfelpulver hindurch, so dass es nöthig wird, von Neuem Aether aufzugiessen, und tröpfelt als eine gesättigte Gerbesäurelösung von dem untern Theile der Röhre ab, die sich in der Carafine sammelt; man fährt mit dem Aufgiessen des Aethers so lange fort, bis der unten abtröpfelnde eine so wenig gesättigte Flüssigkeit bildet, dass dieselbe auf der unteren schwereren oben aufschwimmt. Sie ist fast reiner Aether und enthält nur wenig Gerbesäure und Gallussäure, wogegen die untere gelblich gefärbte fast syrupdicke Flüssigkeit eine gesättigte Auflösung der Gerbesäure in dem wasserhaltigen Aether ist, die eben ihres Wassergehalts

Digitized by Google

wegen nicht mehr Aether aufnehmen kann. Man sondert dieselbe ab und trocknet sie in gelinder Wärme oder im luftleeren Raume ein. Es entwickeln sich hierbei reichlich Aetherdämpfe und etwas Wasserdampf, die Substanz nimmt bedeutend an Volumen zu und hinterlässt einen schwammigen, fast krystallinischen, sehr glänzenden, fast farblosen oder schwach gelb gefärbten Rückstand, welcher reine Gerbesäure ist. Von 100 Th. Galläpfel erhält man 35 bis 40 Th. reine Gerbesäure.

Von allen Bestandtheilen der Galläpfel ist die Gerbesäure der am meisten in Wasser lösliche. Bringt man also sehr fein gepulverte Galläpfel mit gewöhnlichem wasserhaltigen Aether in Berührung, so entzieht die Gerbesäure dem Aether das Wasser, bildet mit diesem und einem Antheile Aether eine dickliche Flüssigkeit, welche durch den nachfolgenden Aether verdrängt wird, wobei die färbenden Bestandtheile in den Galläpfeln zurückbleiben und sich nachher mit Wasser ausziehen lassen. Die flüchtigen Aetherdämpfe verhindern den Zutritt der atmosphärischen Luft und die Veränderung der Gerbesäure.

Leconnat fand es dann vortheilhafter, feingesiebtes Galläpfelpulver mit so viel Aether zu übergiessen, als zur Bildung eines dünnen Breies erfordert wird. Gut verschlossen bleibt es 24 Stunden stehen, worauf man zwischen starken Leinen abpresst und eine syrupartige Flüssigkeit erhält. Dieses Verfahren wird noch einmal wiederholt, wobei man das Presstuch in dasselbe oder in ein besonderes verschliessbares Gefäss legt, damit es sich weich erhalte und die Flüssigkeit durchlasse. Leconnat giebt an, 40 bis 60 Procent Gerbesäure erhalten zu haben.

Diese Erfahrungen liegen der von unserer Pharmakopöe vorgeschriebenen Bereitungsweise der Gerbesäure zum Grunde. Die Abweichung Hinsichts des Lösungsmittels, dass nämlich auf 10 Th. Aether 1 Th. Wasser zugemischt werden soll, wurde dadurch nöthig, dass der gewöhnliche Aether, wie ihn auch die frühere Pharmakopöe nur von einem spec. Gew. = 0,730 bis 0,740 verlangte, meistens Wasser genug enthält, um der Gerbesäure als Lösungsmittel zu dienen, wogegen unsere jetzige Pharmakopöe vorschreibt, dass der Aether ein spec. Gew. von 0,725 haben, also so gut als absolut sein soll. Da nun 9 Th. reiner Aether 1 Th. Wasser aufzulösen im Stande sind, so wird bei dem Verhältnisse von 1 Th. Wasser zu 10 Th. Aether ersteres vollständig von dem letzteren aufgelöst werden, wenn dieser das vorgeschriebene spec. Gew. hat. Sollte dieses nicht der Fall sein, so müsste weniger Wasser oder auch gar keins zugemischt werden, wenn der Aether das zweckmässige Lösungsmittel für die Gerbesäure bleiben soll. Als Extractionsapparat ist der gewöhnliche Scheidetrichter sehr zweckmässig, da er gestattet, bei vollkommenem Abschlusse der Luft den Aether auf die Galläpfel einwirken zu lassen. Die Röhre, in welche der Scheidetrichter nach unten ausgeht, ist lang genug, um die nöthige Menge Baumwolle aufzunehmen, durch welche das Fluidum durchfiltriren muss, um das Mitgehen von Pulvertheilchen zu verhüten. Die Abdampfung der untern dicklichen Flüssigkeitsschicht darf nicht bei gar zu gelinder Wärme geschehen, damit nämlich die Gerbesäure nicht lange der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt bleibe, weil sie dadurch verändert wird. Leidet die Entwickelung der aus der Masse entweichenden Aether- und Wasserdämpfe keine Unterbrechung, so wird durch diese zum grossen Theile die Luft von der austrocknenden Masse entfernt gehalten.

Die reine Gerbesäure, wie sie sich auch in der Pflanze findet, ist farblos, und die gelbliche Farbe, welche sie nach dem Trocknen annimmt, ist eine Folge von dem Einflusse der Luft, da auch die im luftleeren Raume eingetrocknete Gerbesäure an der Luft, und selbst in einer verkorkten Flasche, eine mehr

Digitized by Google

gelbe Farbe annimmt. Sie ist ohne Geruch, hat aber einen rein zusammenziehenden Geschmack ohne alle Bitterkeit und röthet stark das Lackmuspapier. Sie erhält sich in der Luft ohne feucht zu werden und lässt sich sehr leicht zu Pulver reiben. Sie löst sich leicht in Wasser auf, ist auch in Alkohol löslich, in wasserfreiem jedoch nicht ohne Hülfe der Wärme. Ebenso wird sie von reinem Aether von 0,720 aufgelöst. Wird die Gerbesäure mit einem mit Wasser gesättigten Aether übergossen, so nimmt sie das Wasser aus dem Aether auf und zerfliesst zu einer syrupdicken Flüssigkeit, wie sie bei der Bereitung erhalten wurde. In flüchtigen und fetten Oelen ist sie unauflöslich. In der Hitze wird sie zersetzt, giebt bei der trocknen Destillation anfangs einen dicken Rauch und brennbare Gase, denen ein gelbliches Oel und eine Flüssigkeit folgt, die beim Erkalten in fast farblosen Krystallen anschiesst, welche eine neu gebildete Säure, die Brenzgallussäure, sind. Eine der ausgezeichnetsten Eigenschaften der Gerbesäure ist das Vermögen derselben, sich mit Leim und andern thierischen Substanzen zu verbinden. Wird Gerbesäurelösung in überschüssige Leimauflösung gegossen, so entsteht ein weisser undurchsichtiger Niederschlag, der in der überstehenden Flüssigkeit, besonders wenn sie warm ist, löslich ist; wenn aber die Gerbesäure vorherrscht, so sammelt sich der Niederschlag, statt sich beim Erhitzen zu lösen, in Gestalt einer graulichen und sehr elastischen Haut. In beiden Fällen färbt die abfiltrirte Flüssigkeit die Eisenoxydsalze stark blau. Lässt man eine Auflösung von Gerbesäure einige Stunden hindurch mit einem durch Aetzkalk enthaarten Stück Haut (wie sie in die Lohgruben gebracht wird) in Berührung, so wird die Gerbesäure gänzlich von der Haut absorbirt und das Wasser, worin sie gelöst war, zeigt dann nicht die mindeste Färbung mehr mit Eisenoxydsalzen und hinterlässt beim Abdampfen keinen Rückstand; war aber nur der kleinste Gehalt von Gallussäure, von welcher gleich weiter unten die Rede sein wird, beigemischt, so erfolgt deutliche Färbung der Eisenoxydsalze. Das gegerbte Leder ist hiernach als eine Verbindung der Gerbesäure mit der Hautsubstanz, nicht mit dem Leim, zu betrachten. Mit Säuren verbindet sich die Gerbesäure begierig, und vor allen mit der Schwefelsäure; die Verbindung ist in Wasser, welches eine gewisse Menge Schwefelsäure enthält, unlöslich, in reinem Wasser aber auflöslich. Salpetersäure fällt gleichfalls die Auflösung der Gerbesäure, aber der Ueberschuss, welcher erforderlich ist, um die Verbindung unauflöslich zu machen, fängt bald an, dieselbe unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas zu zersetzen, wobei die Auflösung rothgelb wird. Bei fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure wird die Gerbesäure in Aepfelsäure und Oxalsäure verwandelt. Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure und Arsensäure schlagen ebenfalls die Gerbesäure nieder. Die Eichengerbesäure gehört zwar zu den schwächeren Säuren, dennoch zersetzt sie die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen und bildet überhaupt mit den Basen wirkliche Salze, die an der Luft noch leichter zersetzt und braun werden, als die Säure allein. Die neutralen Salze schmecken wohl zusammenziehend, fällen aber nicht die Leimlösung, bevor nicht die Base durch eine andere Säure gesättigt wird; durch diese letztere Eigenschaft unterscheiden sie sich von den gallussauren Salzen, welche auch selbst dann die Leimlösung nicht fällen. Die Gerbesäure fällt die Salze der meisten Metalle, als des Silbers, Bleies, Zinns, Wismuths, Kupfers u. s. w.; die Eisenoxydsalze werden mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. Die Salze der Pflanzenbasen, wie Cinchonin, Chinin, Brucin, Strychnin, Codein, Morphin, Emetin, Veratrin u. s. w., geben mit den Auflösungen der Gerbesäure weisse Niederschläge, die sich sehr wenig in Wasser, aber sehr gut in Essigsäure lösen. Henry (Berz. Jahresber. 1837. XVI. S. 202) hat gefunden, dass die Pflanzenbasen aus verdünnten Lösungen ihrer Salze durch Eichengerbesäure voll-

Digitized by Google

ständig ausgefällt werden, und er hat hierauf eine vortheilhafte Darstellungsmethode der Pflanzenbasen gegründet. Man zieht nämlich die Pflanzensubstanz mit Wasser, das man mit Schwefelsäure angesäuert hat, aus, neutralisirt die Flüssigkeit möglichst genau, am besten mit Aetzammoniak, und fällt daraus die Basen mit einem frischen Galläpfelaufgusse. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und gelind gepresst, so dass er eine feuchte Masse bildet. Diese vermischt man genau mit Kalihydrat im Ueberschusse, und trocknet das Gemisch im Wasserbade aus, worauf man daraus die Base durch kochenden Alkohol auszieht, aus dem dieselbe dann durch Abdunsten rein erhalten wird. Die Schwerlöslichkeit der gerbesauren Pflanzenbasen ist so gross, dass man sich auch bei gerichtlichen Untersuchungen der Gerbesäure oder eines frischen Galläpfelaufgusses bedienen kann, um die Pflanzenbasen auszufällen; zersetzt man den Niederschlag durch eine Erde oder Metalloxyd, und behandelt ihn dann mit Alkohol, so nimmt dieser nur die Pflanzenbase auf, wenn eine vorhanden war, wogegen die andern gleichzeitig durch die Gerbesäure gefällten Substanzen, wie Leim und andere Thierstoffe, ungelöst bleiben.

Die Eichengerbesäure ist $C^{18}H^{6}O^{12} = 2695{,}710$, und sie besteht hiernach aus 51,182 Kohlenstoff, 4,478 Wasserstoff und 44,640 Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist $^1/_{12}$ ihres Sauerstoffgehalts.

Es ist aber erwähnt worden, dass die Eichengerbesäure durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft eine Veränderung erleide, womit natürlich das Auftreten neuer Gebilde verbunden ist. Unter diesen ist eine der wichtigsten die Gallussäure, *Acidum gallicum*. Sie ist von Scheele entdeckt worden, welcher sie in einer Galläpfelinfusion auskrystallisirt fand, die einige Zeit sich selbst überlassen gewesen und unterdessen geschimmelt war. Scheele nahm hierbei an, dass die Gallussäure fertig in den Galläpfeln gebildet, aber darin mit einer schleimigen Substanz verbunden sei, welche ihre Krystallisation verhindere, und die während des Schimmelns der Galläpfelinfusion zerstört werde, in welcher Hinsicht er noch anführt, dass die Gallussäure aus zerstossenen Galläpfeln durch Sublimation erhalten werden könne. Spätere Versuche haben jedoch gezeigt, dass nur die kleine Menge Gallussäure in den Galläpfeln enthalten sei, die sich während des Trocknens derselben unter Einwirkung der Luft aus der Gerbesäure bildet. Ob sie, wie angegeben wird, sich in andern Vegetabilien, wie in *Helleborus niger*, *Veratrum album*, *Colchicum autumnale*, *Arnica montana* u. s. w., findet, möchte noch als zweifelhaft anzusehen sein. Die in Scheele's Versuch durch Sublimation aus den Galläpfeln enthaltene Säure ist die Brenzgallussäure, welche auch als Product von der trocknen Destillation der Gerbesäure auftritt. Es gelingt daher nicht, aus den Galläpfeln durch blosse Extraction eine nur einigermassen bedeutende Menge Gallussäure zu gewinnen; die einzige zuverlässige Methode besteht darin, dass man der in den Galläpfeln enthaltenen Gerbesäure Gelegenheit giebt, in Berührung mit der atmosphärischen Luft sich in Gallussäure umzuwandeln. Man überlässt also einen Galläpfelaufguss, am besten im Sommer, Monate lang bei einer Temperatur von 15 — 20° C. = 12 — 16° R. dem Einflusse der Luft, wobei sich gewöhnlich eine Schimmelhaut bildet, welche von Zeit zu Zeit weggenommen wird. Allmählig schiesst die Säure in bräunlichen oder grauen Krystallen an, die durch erneuerte Auflösung in kochendem Wasser und Umkrystallisirung farblos erhalten werden. Oder man übergiesst nach Funke die in ein gröbliches Pulver verwandelten Galläpfel mit so viel Wasser, als sie einsaugen können, lässt sie gleichfalls schimmeln, trägt sie dann in die 4fache Menge siedenden Wassers ein, seiht nach einigem Aufwallen kochend durch Leinwand, kocht ein, seiht nochmals durch Leinwand und lässt krystallisiren. Die Krystalle werden zur Einsaugung des Extractivstoffes

Digitized by Google

auf Löschpapier gebracht, mit wenigem Wasser abgewaschen, in heissem destillirten Wasser aufgelöst, und zur Wegnahme der Gerbesäure mit auf 16 Unzen Galläpfel 6 bis 8 zu Schaum geschlagenen Eiweissen, und zur Entfärbung mit etwas Thierkohle versetzt. Durch 2 bis 3maliges Umkrystallisiren wird die Säure ganz frei von Gerbesäure, farblos und silberweiss erhalten. BÜCHNER (Pharm. Centr.-Bl. 1833. S. 645) erklärt es für besser, die geschimmelte Masse, statt sie sogleich in kochendes Wasser zu tragen, sie vorher mit wenigem Wasser zu vermischen, die Feuchtigkeit durch Papier aufsaugen zu lassen, und dies durch eine nach und nach anzuziehende Presse zu unterstützen, so dass der Rückstand zuletzt brüchig und fast trocken erscheint. Dieser wird mit dem 8ten Theile frisch geglühten Kohlenpulvers gemischt, an einem warmen Orte ausgetrocknet, dann mit siedendem Alkohol ausgezogen, und die gewonnene Säure einige Male in Alkohol umkrystallisirt. Giesst man eine mit 90procentigem Alkohol bereitete Auflösung dieser Säure in ein tiefes Gefäss, so zeigt sich nach BÜCHNER die sonderbare Erscheinung, dass sich die Krystalle bald in der Form eines Bäumchens aus und über die Flüssigkeit erheben, und kaum einer nochmaligen Auflösung bedürfen, um sie im höchsten Grade der Reinheit zu erhalten.

Die Umbildung der Gerbesäure in Gallussäure erfolgt zwar, wie eben angegeben worden, am vollständigsten und leichtesten unter Zutritt der atmosphärischen Luft, indessen hat doch ROBIQUET durch Versuche gezeigt, dass die Gallussäure sich aus den Galläpfeln unabhängig von jeder Berührung mit der Luft oder mit Sauerstoff, ohne Bildung von Gasen, darstellen lässt; ferner, dass eine Lösung von reiner Gerbesäure unter gewissen Bedingungen binnen 8 Monaten eine Quantität Gallussäure lieferte, welche der in Lösung enthaltenen Gerbesäure entsprach, während bei einem Galläpfelaufgusse schon ein Monat zur vollendeten Einwirkung hinreichend war. ROBIQUET folgerte ganz richtig hieraus, was spätere Versuche von LAROQUE bestätigt haben, dass in den Galläpfeln Stoffe vorhanden sein müssten, die in den wässrigen Auszug übergehen, und welche die Umsetzung der Gerbesäure in Gallussäure erleichtern, gleichsam als Ferment dienen. Diese Function übernehme vorzüglich der Schleim, welchen man durch Wasser aus den, mit Aether von der Gerbesäure befreiten Galläpfeln ausziehen kann. In der That erregt dieser Schleim in einer Zuckerlösung Weingährung. Es bleibt indessen die ursprünglich von SCHEELE angegebene Methode zur Gewinnung der Gallussäure immer die vortheilhafteste.

Die Gallussäure krystallisirt aus einer in der Siedhitze gesättigten Auflösung bei langsamem Erkalten in langen seidenglänzenden Nadeln. Sie ist farblos, ohne Geruch, aber von säuerlich zusammenziehendem Geschmacke; röthet Lackmus. Bei + 120° C. = 96° R. verlieren die Krystalle 9,45 Proc. Wasser; die zurückbleibende wasserfreie Säure wird bei + 210° C. = 168° R. zersetzt und in eine eigenthümliche Säure, die Brenzgallussäure, verwandelt. Von kaltem Wasser bedarf sie, nach BRACONNOT, gegen 100 Th., wogegen sie schon von 3 Th. kochenden Wassers aufgelöst wird. In Alkohol ist sie noch leichter als in Wasser, in Aether aber schwer löslich. Die Lösung erhält sich zwar, wenn sie vor Luftzutritt geschützt ist, unverändert, bei Zutritt derselben aber wird sie zersetzt, die Flüssigkeit färbt sich, schimmelt und setzt eine schwarzbraune Masse ab. Durch Chlor und Brom wird sie sogleich zersetzt. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit Purpurfarbe aufgelöst, durch Wasser aber wieder unverändert ausgefällt; wird die Auflösung aber erhitzt, so verwandelt sich die Gallussäure in ein braunes, dem Humus ähnliches Pulver, und die Schwefelsäure behält ihre Purpurfarbe. Durch Salpetersäure wird sie in Oxalsäure verwandelt. Sie reducirt die Gold- und Silbersalze, und färbt sich braun. Sie zeigt auf Leim, Eiweiss und andere thierische Substanzen und auch auf die Pflanzenbasen und

Digitized by Google

ihre Salze nicht die mindeste Wirkung, schlägt aber die Eisenoxydsalze, ebenso wie die Gerbesäure, mit dunkelblauer oder schwarzer Farbe nieder. Sie zersetzt die kohlensauren Salze, und giebt mit den Basen eigenthümliche Salze, die sich an der Luft ebenso leicht, wie die gerbesauren, zersetzen, wobei ebenfalls Sauerstoff aus derselben absorbirt wird. Die Gallussäure ist $C^7H^3O^5$ = 4072,640, und besteht aus 49,89 Kohlenstoff, 3,49 Wasserstoff und 46,62 Sauerstoff; ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{6}$ ihres Sauerstoffgehaltes. Die krystallisirte Säure enthält 1 At. Wasser. Die Umbildung der Eichengerbesäure $C^{18}H^8O^{12}$ in Gallussäure erfolgt nun auf die Weise, dass aus der atmosphärischen Luft, deren Zutritt hiernach nothwendig ist, 8 At. Sauerstoff, O^8, hinzutreten, deren Volum aber, wenn der Versuch unter einer graduirten Glasglocke angestellt wird, sich nicht verändert, indem es nämlich der Gerbesäure 4 At. Kohlenstoff, C^4, entzieht, und nun als Kohlensäuregas, $4\ddot{C}$, dasselbe Volum einnimmt; die übriggebliebenen Bestandtheile der Gerbesäure, $C^{14}H^8O^{12}$, entsprechen nun genau 2 Atomen der wasserhaltigen, krystallisirten Gallussäure, $2(C^7H^3O^5 + \dot{H})$, daher diese nach Beendigung des Prozesses in der Flüssigkeit enthalten ist. Wird die wasserleere Gallussäure einer Temperatur von 210 — 215° C. = 168 — 172° R. ausgesetzt, so zerfällt sie nach Pelouze in Brenzgallussäure, $C^6H^3O^3$, die in platten Nadeln oder langen Blättern sublimirt, und in Kohlensäuregas, CO^2. Diese Säure ist geruchlos, schmeckt bitter, aber nicht sauer, röthet nicht oder kaum merklich das Lackmuspapier. Sie färbt Eisenoxydulsalze dunkelblau, Eisenoxydsalze aber dunkelbraun; wird von dem letzteren Salze nur eine geringe Menge zu der Säure zugesetzt, so entsteht eine schwarzblaue Färbung, weil nämlich die geringe Menge des Oxydsalzes durch die leicht zerstörbare Säure zu Oxydulsalz reducirt wird. Wird bei der trocknen Destillation der Gallussäure die Temperatur so schnell als möglich bis zu 250° C. = 200° R. erhöht, so bildet sich noch reine Kohlensäure, aber statt der Krystallschüppchen, von welchen sich nichts mehr zeigt, sieht man, nach Pelouze, längs den Wandungen der Retorte Wasser sich ansammeln und herabtröpfeln, am Boden des Gefässes aber eine grosse Masse einer schwarzen, glänzenden, geschmacklosen unlöslichen Substanz, welche man beim ersten Anblicke für Kohle halten könnte, die aber eine wahre Säure, die Melangallussäure (von μέλας, schwarz), ist, sich mit Basen verbindet, dieselben vollkommen neutralisirt und sich in einer kalten schwachen Kali- oder Natronlauge ohne Rückstand auflöst. Sie ist $C^{12}H^4O^4$, oder vielmehr, da sie bei Verbindungen mit Basen 1 At. Wasser, H^2O, fahren lässt, also ein Hydrat ist, $C^{12}H^3O^3 + \dot{H}$. Die Entstehung dieser Gebilde erklärt sich nach Pelouze einfach dadurch, dass aus 2 At. Gallussäure, $C^{14}H^6O^{10}$, entstehen 1 At. wasserhaltige Melangallussäure, $C^{12}H^4O^4$, 2 At. Kohlensäure, C^2O^4, und 2 At. Wasser, H^2O^2. Rosiquet (Pharm. Centr.-Bl. 1837. S. 516) erinnert jedoch dagegen, dass es ihm auch bei der grössten Vorsicht niemals gelungen sei, diesen einfachen Hergang zu erhalten, und dass immer gleichzeitig auch andere Producte der trocknen Destillation auftreten.

Ellagsäure (durch Umkehrung des Wortes Galle, von Galläpfeln gebildet), hat Braconnot die graue pulverförmige Substanz genannt, welche sich zugleich mit der Gallussäure bildet, wenn ein Galläpfelaufguss an der Luft schimmelt, und die man etwas reichlicher erhält, wenn gepulverte Galläpfel, mit sehr wenig Wasser vermischt und gegen das Eintrocknen bedeckt, einer angemessenen Temperatur überlassen werden; das Gemisch geräth hierbei in Gährung, es entwickeln sich Kohlensäuregas und ein weingeistiger Geruch. Wird nach Beendigung derselben die Flüssigkeit, welche unzerstörte Gerbesäure und etwas Wein-

Digitized by Google

geist enthält, ausgepresst, der Rückstand mit kochendem Wasser angerührt und auf ein leinenes Seihetuch gebracht, so geht eine trübe Lösung von Gallussäure durch, welche in der Ruhe eine gelbweisse, dem Stärkemehl ähnliche Substanz absetzt, welche in schwacher Kalilauge aufgelöst, filtrirt und durch wenig Salzsäure gefällt wird. Dieses gelbweisse Pulver ist Ellagsäure, die weder Geruch noch Geschmack hat, und kaum Lackmuspapier röthet. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether, selbst in der Wärme, unlöslich. Ihre Zusammensetzung ist $C^7H^2O^4$,

Der Eichengerbesäure ähnliche, die Eisenoxydsalze schwärzende Gerbesäuren finden sich in *Rhus coriaria*, dem sogenannten Sumach, in *Arbutus Uva Ursi*, *Vaccinium Myrtillus*, in den Vogelkirschen-, Erlen- und Birkenrinden.

Die Gerbesäure wird als innerliches adstringirendes Heilmittel angewandt, erfordert jedoch Vorsicht, damit nicht die lebenden Theile gegerbt und dadurch lebensunfähig gemacht werden.

Acidum tartaricum. *Weinsteinsäure.*

(Sal essentiale Tartari. *Wesentliches Weinsteinsalz.*)

In einer Rinde zusammenhängende, farblose Krystalle, der Luft ausgesetzt nicht veränderlich, in anderthalb Theilen Wasser löslich. Sie sei von Schwefelsäure, zweifach schwefelsaurem Kali, Kalkerde und Metallen frei. Sie wird in chemischen Fabriken aus dem krystallisirten gereinigten Weinsteine bereitet.

Duhamel und Marggraf erkannten zuerst im Weinsteine eine eigenthümliche Säure, die Scheele 1770 zuerst darstellte, und das von ihm angegebene Verfahren zur Darstellung dieser Säure wird im Allgemeinen auch jetzt noch befolgt.

Die Weinsteinsäure ist vorzüglich in dem aus den Weinen an den Fässern sich ansetzenden Weinsteine enthalten, daher sie auch mit grösserem Rechte Weinsäure genannt wird. Man hat diese Säure aber auch in andern Pflanzensäften, z. B. in den Tamarinden, Maulbeeren, Himbeeren, in mehreren Wurzeln und Blättern gefunden. Zu ihrer Bereitung wird aber immer nur der gereinigte Weinstein benutzt. Dieses Salz enthält zweifach weinsaures Kali, d. h. es enthält auf 1 At. Kali und 1 At. basisches Wasser 2 At. Weinsäure, von welchen also 1 At. leicht, unter Austreibung des basischen Wassers, von einer andern Base gebunden werden kann. Sehr geeignet hierzu ist die von Scheele angewandte Kalkerde, weil diese mit der Weinsäure ein sehr schwer lösliches Salz giebt. Man vermischt also 1 Th. fein geschlemmte Kreide sehr genau mit 4 Th. gereinigtem gepulverten Weinstein, und schüttet dieses Gemenge in kleinen Portionen nach einander in ein Gefäss, worin Wasser fortwährend im Sieden erhalten wird. Beim Eintragen einer jeden Portion entsteht ein Aufbrausen, welches von der aus der Kreide entweichenden Kohlensäure herrührt, deren Kalkerde sich mit der Weinsäure verbindet. Sobald das Aufbrausen nachgelassen hat, wird eine neue Portion von dem Gemenge eingetragen, und damit fortgefahren, bis nach dem Einschütten der letzten Portion alle Entwickelung von Kohlensäure aufgehört hat. Von den 2 At. Weinsäure in dem Weinsteine ist das eine Atom mit dem Kali verbunden geblieben, das zweite dagegen hat sich mit der Kalkerde zu unlöslicher weinsaurer Kalkerde vereinigt, welche mit der in sehr geringer Menge überschüssigen Kreide den Niederschlag bildet, wogegen

Digitized by Google

das neutrale weinsaure Kali, ein leicht auflösliches Salz, in der Flüssigkeit bleibt. Diese wird, nachdem sie sich geklärt hat, abgegossen, und das Kalksalz auf ein Seihetuch von Leinwand gebracht und darauf ausgewaschen. Das in der Flüssigkeit aufgelöste neutrale weinsaure Kali findet zwar in der Medicin als Heilmittel Anwendung, indessen steht der geringe Verbrauch desselben mit dem der Weinsteinsäure in keinem Verhältnisse, so dass man auch die in diesem Salze enthaltene Weinsäure auf Kalk zu übertragen suchen muss. Das neutrale weinsaure Kali kann nicht durch kohlensaure Kalkerde zerlegt werden, wohl aber gelingt dies durch Chlorcalcium (salzsaure Kalkerde); werden diese beiden in Wasser leicht löslichen Salze in der Auflösung mit einander in Berührung gebracht, so entstehen durch gegenseitigen Austausch der Bestandtheile leicht lösliches Chlorkalium (salzsaures Kali) und unlösliche weinsaure Kalkerde, welche wie vorhin abgesondert und ausgewaschen wird. Da aber nicht immer und überall Chlorcalcium in hinreichender Menge zu Gebote steht, so sucht man auch wohl auf andere Weise den Zweck zu erreichen. Es wird die das neutrale weinsaure Kali enthaltende Lauge durch Abdampfen concentrirt, und mit Schwefelsäure so weit versetzt, dass sich regenerirter Weinstein ausscheidet, den man wie gewöhnlich mit Kreide behandelt. Die Schwefelsäure kann nämlich, so mächtig sie auch sonst ist, das weinsaure Kali nicht völlig zerlegen, weil die Weinsäure ein grosses Bestreben hat, sich mit dem Kali zu dem schwer löslichen Weinsteine zu verbinden, und welches so gross ist, dass sie sogar, der schwefelsauren Kalilösung zugesetzt, dieser mächtigen Säure Kali entzieht, um Weinstein zu bilden, der als krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Die durch diese Operationen gewonnene weinsaure Kalkerde wird dann durch Schwefelsäure zersetzt, woraus Weinsäure und schwefelsaure Kalkerde, Gips, hervorgehen. Die aus 4 Th. Weinstein erhaltene weinsaure Kalkerde, in welcher sich nämlich beide Atome Weinsäure aus dem Weinsteine befinden, bedarf zur Sättigung der darin enthaltenen Kalkerde, 2,4 concentrirter Schwefelsäure. Man nimmt aber immer ein wenig mehr davon, weil die Erfahrung gelehrt hat, dass die Weinsäure besser aus einer Mutterlauge krystallisirt, welche freie Schwefelsäure enthält, und dass, wenn man zu wenig davon genommen hat, etwas weinsaurer Kalk in der Lösung bleibt, die abgedunstet einen Syrup bildet, aus dem nichts auskrystallisirt.

Die Schwefelsäure wird mit der 3 bis 4fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt, und dann mit der gewaschenen aber noch feuchten weinsauren Kalkerde digerirt, bis diese gänzlich in schwefelsaure Kalkerde verwandelt worden ist. Diese ist ebenfalls ein schwerlösliches Salz, welches grösstentheils ausscheidet, und von dem die Flüssigkeit durch Leinwand getrennt wird. Die durchgegangene klare Flüssigkeit wird im Grossen in Bleikesseln, im Kleinen in Porzellanschalen bis zu einer gewissen Concentration eingedampft, wobei noch schwefelsaure Kalkerde ausscheidet, die man abfiltrirt. Man lässt dann an einem warmen Orte allmählig abdunsten, wobei sich dann die Weinsäure in Krystallen absetzt. Der erste Anschuss der Säure ist gewöhnlich gelb oder selbst braun. Dies rührt von der Einwirkung der im Ueberschusse zugesetzten Schwefelsäure her, welche allmählig eine kleine Portion Weinsäure in Ameisensäure zersetzt, welche abdunstet, und in einen humusartigen Körper, der aufgelöst bleibt, und die Flüssigkeit färbt. Die durch weitere Abdunstung erhaltenen Krystalle fallen noch immer gefärbter aus. Sie müssen daher sämmtlich wieder in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Blutlaugenkohle digerirt werden, bis sie farblos geworden ist, worauf man wieder zur Krystallisation abdampft. Die Entfärbung der braunen Lösung geschieht auch wohl dadurch, dass man während des Abdunstens Salpetersäure hineintröpfelt, oder dass man auf 3 Pfund Säure 2 Gran

Digitized by Google

chlorsaures Kali zusetzt, die Auflösung 24 Stunden hindurch digerirt, und den entstandenen Weinstein abfiltrirt. Aus 100 Th. Weinstein werden 36 bis 39 Th. krystallisirte Weinsäure erhalten,

Die Weinsteinsäure wird in farblosen Krystallen erhalten, welche geschobene vierseitige Prismen mit rhombischer Basis bilden; an einem Ende sind sie gerade abgestumpft, und an dem andern Ende zweiseitig zugespitzt; oder sie bilden auch sechsseitige Prismen, häufig mit zwei so breiten Seiten, dass der Krystall tafelförmig wird, mit gerader Abstumpfung an dem einen Ende, und mit dreiseitiger Zuspitzung an dem andern Ende. Spec. Gew. 1,75. Die Säure löst sich in ihrer 1½fachen Gewichtsmenge kalten, und in ihrer halben Gewichtsmenge siedenden Wassers auf. Wird eine Lösung derselben in Wasser lange aufbewahrt, so schimmelt sie allmählig, und soll sich dabei in Essigsäure verwandeln. Die Weinsäure ist ferner sowohl in wasserfreiem als auch in verdünntem Alkohol auflöslich, aber der wasserfreie erleidet dadurch eine Veränderung, und es entsteht zweifach weinsaures Aethyloxyd (siehe Aether).

Die krystallisirte Säure enthält 1 At. Wasser chemisch gebunden. Durch gelinde und anhaltende Erhitzung im Oelbade bis zu 200° C. kann aber dieses Wasser ausgetrieben und die Säure wasserfrei erhalten werden, wobei sie aber sehr gefärbt wird. FREMY hat jedoch gezeigt, dass durch eine raschere und stärkere Erhitzung die Säure wasserfrei und ungefärbt erhalten werden kann. In diesem Zustande bildet sie eine weisse amorphe Masse, die auf der Zunge nach einigen Augenblicken einen schwach säuerlichen Geschmack erregt; sie ist unlöslich in kaltem Wesser, in Alkohol und Aether. Aber das Wasser verwandelt sie langsam in wasserhaltige Säure, was beim Sieden damit schon in wenigen Augenblicken geschieht. Von kaustischem Kali wird sie sogleich zu gewöhnlichem weinsteinsaurem Kali aufgelöst.

Die Weinsäure ist nicht flüchtig. Erhitzt man sie bei höherer Temperatur, als die, wobei sie ihr Wasser verliert, so wird sie zersetzt, und es entstehen, je nach Verschiedenheit der einwirkenden Temperaturgrade, zwei neue brenzliche Säuren, die Brenzweinsäure und die Brenztraubensäure.

Die Weinsteinsäure ist im wasserleeren Zustande $C^4H^2O^5 = C^4H^2 + O^5 = \dddot{T}r =$ 825,44, und besteht aus 36,403 Kohlenstoff, 3,024 Wasserstoff und 60,573 Sauerstoff. Die krystallisirte Säure ist $\dot{H}\dddot{T}r = 937{,}92$, und besteht aus 88,007 Säure und 11,993 Wasser. Das Radical C^4H^2 hat den Namen Tartryl, und daher die Weinsteinsäure den wissenschaftlichen Namen Tartrylsäure erhalten. Dass Succinyl und Tartryl völlig gleich sind, und dass dasselbe organische Radical, je nachdem es sich mit 3 oder 5 At. Sauerstoff verbindet, zwei ganz verschiedene organische Säuren bildet, ist schon bei *Acidum succinicum* angeführt.

Die Weinsäure ist eine der stärkeren organischen Säuren. Vermöge ihrer Eigenschaft, mit den Alkalien saure und schwer lösliche Salze zu bilden, scheidet sie aus den Kalisalzen stärkerer Säuren einen grossen Theil des Kali's ab, wenn man sie mit den Auflösungen derselben in Wasser vermischt. Aus diesem Grunde wird sie häufig als Reagens auf Kali angewendet. Diese sauren Salze lassen sich mit Metalloxyden sättigen, und bilden fast mit ihnen allen Doppelsalze, von denen eins der Brechweinstein ist.

Eine der Weinsäure sehr nahe stehende, und im wasserleeren Zustande mit ihr gleich zusammengesetzte Säure ist

die Traubensäure, *Acidum uvacicum*, *Acidum paratartaricum*, $\dddot{U}v$. Sie ist in den sauren Weintrauben enthalten, und wurde von KESTNER zu Thann in den Vogesen entdeckt, welcher aus dem Weinsteine der Weine der dortigen

Digitized by Google

Gegend Weinsäure im Grossen fabricirte. Er hielt sie anfänglich für Oxalsäure, und suchte sie als solche zu verkaufen, aber JOHN zeigte 1819, dass sie eine eigenthümliche Pflanzensäure sei, die er daher Vogesensäure nannte. 1820 stellten GAY-LUSSAC und WALCHNER Versuche darüber an, die über die Natur der Säure keinen Zweifel liessen.

Diese Säure wird erhalten, wenn man den Weinstein aus sauren Weinen mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und die Auflösung zur Krystallisation befördert; das weinsaure Doppelsalz (*Tartarus natronatus*) krystallisirt, das traubensaure Doppelsalz bleibt als unkrystallisirbar in der Mutterlauge. Man entfärbt diese so viel als möglich durch Thierkohle, fällt sie dann mit einem Kalk- oder Bleisalze, und zersetzt den Kalkniederschlag durch Schwefelsäure, oder den Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff. Die Auflösung enthält alsdann sowohl Traubensäure als Weinsäure; erstere krystallisirt zuerst, und die Weinsäure scheidet sich nicht eher in Krystallen aus, als bis die Mutterlauge Syrupsconsistenz zu bekommen anfängt.

Die Traubensäure bildet wasserklare, schiefe, rhombische Prismen. Sie schmeckt stark sauer, wie die Weinsäure, ist ohne Geruch, leicht schmelzbar, und wird beim Erhitzen gelb. Bei der trocknen Destillation giebt sie dieselben Producte wie die Weinsäure. Die krystallisirte Traubensäure enthält 2 At. oder 24,5 Procent Wasser, wovon sie die Hälfte bei einer mässig erhöhten Temperatur verliert, wobei die Säure zu einem weissen Pulver zerfällt, und 1 At. oder die Hälfte Wasser zurückhält, welches ihr nicht anders als durch Vereinigung mit einer Base entzogen werden kann. In den Salzen hat sie dieselbe elementare Zusammensetzung wie die Weinsäure. Die krystallisirte Traubensäure bedarf nach WALCHNER ungefähr 5¾ Th. Wasser von 15° C. = 12° R. zur Auflösung. In Alkohol ist sie weniger löslich als in Wasser.

Da die Weinsäure in der Medicin innerlich angewendet wird, so muss man sich von ihrer Reinheit überzeugen. Eine reine Weinsäure muss trocken sein, weder aus der Luft Feuchtigkeit anziehen, noch effloresciren. Zieht sie Feuchtigkeit an, so enthält sie Schwefelsäure, deren Dasein durch salpetersauren oder salzsauren Baryt, wodurch Schwerspath präcipitirt wird, oder auch durch essigsaures Bleioxyd, wenn der entstandene Niederschlag (weinsaures Bleioxyd) durch zugesetzte Salpetersäure nicht völlig wieder aufgelöst wird, sich zu erkennen giebt. (Leichte Trübungen sind zu verzeihen.) Wäre saures schwefelsaures Kali verhanden, so verräth sich dieses, wenn man eine kleine Portion der Weinsäure verbrennt und glüht, sogleich durch den schwefelleberartigen Geschmack des Rückstandes. Oxalsäure, welche durch die Salpetersäure beim Entfärben der Lauge gebildet sein kann, giebt auf den Zusatz von so viel Kalkwasser, dass die Flüssigkeit noch sauer bleibt, nach einiger Zeit einen Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde. Enthält die Weinsäure schwefels. und weinsteins. Kalk, so werden diese Salze beim Auflösen in Alkohol zurückbleiben; wird dieser Rückstand in der Hitze verkohlt, so war es weinsaurer, entgegengesetzten Falls schwefelsaurer Kalk. Auch ist eine solche Säure in einer grossen Menge Wasser nicht völlig löslich, und Oxalsäure bringt darin einen Niederschlag hervor; ein Gleiches erfolgt mit oxalsaurem Kali in der mit Kali oder Ammoniak neutralisirten Säure.

Metallische Beimischungen, als Kupfer, Eisen, Blei und Zinn, werden durch Schwefelwasserstoffwasser, durch Galläpfeltinctur, blausaures Eisenkali und Goldauflösung erkannt werden. Kupfer giebt der Säure eine grünliche Farbe, und die Asche nach dem Verbrennen der Säure ertheilt dem damit digerirten Ammoniak eine blaue Farbe.

Die Weinsäure wird an sich zu kühlenden, angenehm säuerlichen Getränken

Digitized by Google

gebraucht, wobei es besser ist, sie in fester Gestalt zu verordnen, als in der Auflösung, in welcher Gestalt sie, wie oben erwähnt, dem Verderben unterworfen ist. Ein angenehmes Limonadenpulver erhält man, wenn 1 Drachme Weinsäure, 7 Drachmen Zucker und 2 — 3 Tropfen Citronenöl zusammengemischt werden. Sie bildet ferner mehrere officinelle Salze. Sie ist ein Reagens auf Kali, mit dem sie Weinstein bildet; auch wird von dieser Säure in der Färberei und Cattundruckerei Gebrauch gemacht.

* Acidum valerianicum. *Baldriansäure.*

Diese Säure kommt in der Wurzel von *Valeriana officinalis* vor, woher sie den Namen hat. Sie ist erst in neuerer Zeit von GROTE entdeckt worden. PENZ und besonders TROMMSDORFF (N. J. XXIV, 1. 134) haben sie näher studirt.

Sie kommt in der Baldrianwurzel mit einem flüchtigen Oele verbunden vor, und man erhält sie daraus durch Destillation mit Wasser. Man bringt 20 Pfund frischer getrockneter und zerschnittener Baldrianwurzel mit 400 Pfunden Wasser in eine kupferne Destillirblase, und destillirt bei raschem Feuer 30 Pfund davon ab. Als Vorlage bedient man sich einer florentiner Flasche, in welcher sich das 3 Unzen und darüber betragende ätherische Oel ansammelt. Auf den Rückstand in der Blase giesst man wieder 30 Pfund Wasser, zieht eben so viel ab, und wiederholt dieses Aufgiessen und Abziehen noch einmal, wodurch die Wurzel erschöpft ist. Schwefelsäure bei der Destillation der Wurzel zuzusetzen, um die in der Wurzel etwa an eine Base gebundene Säure abzuscheiden, wie man vorgeschlagen hat, ist unnöthig, denn der Rückstand in der Blase reagirt ohnedies sauer, wahrscheinlich von Aepfelsäure. Die drei wässrigen Destillate werden nach Entfernung des ätherischen Oels mit kohlensaurem Natron gesättigt, wozu, je nach der Qualität der Wurzel, 3½ bis 6 Unzen erforderlich sind, die Flüssigkeit bis auf einige Pfunde eingedampft, dann filtrirt, und in einer Porzellanschale im Sandbade bis zur Trockne abgedunstet. Das Salz wird gewogen, in seinem gleichen Gewichte aufgelöst, und mit einem erkalteten Gemisch von 1 Th. concentrirter Schwefelsäure und 2 Th. Wasser in dem Verhältnisse, dass auf 5 Th. trocknes baldriansaures Natron 4 Th. concentrirte Schwefelsäure kommen, aus einer Retorte der Destillation unterworfen. Das Natron verbindet sich augenblicklich mit der Schwefelsäure zu zweifach schwefelsaurem Natron, und die frei gewordene Baldriansäure schwimmt als ein braunes Oel auf der wässrigen Lösung des Salzes, geht dann aber bei der Destillation im Sandbade bis beinahe zur Trockne mit dem grösseren Theile des Wassers über. Der Inhalt der Vorlage, aus 2 Schichten bestehend, wird in einen Scheidetrichter ausgeleert, und die ölige Säure von der unteren wässrigen Schicht getrennt, welche eine concentrirte Lösung der Säure ist und aufgehoben wird. Die Ausbeute an Säure beträgt nach WITTSTEIN 13 bis 24 Drachmen. Diese Säure enthält 3 Aeq. Wasser, und kann zur Darstellung baldriansaurer Salze ohne weiteres verwendet werden; soll aber die reine Säure, das erste, nur 1 Aeq. Wasser enthaltende Baldriansäurehydrat dargestellt werden, so muss man sie nochmals für sich der Destillation unterwerfen, wobei sie 2 Aeq. Wasser abgiebt. Im Anfange geht das Wasser mit etwas aufgelöster Säure als milchige Flüssigkeit über; sobald aber die Tropfen klar erscheinen, muss die Vorlage gewechselt werden; was jetzt übergeht, ist das einfache Hydrat der Säure.

Die Baldriansäure kann aber auch, wie DUMAS und STASS zuerst gezeigt haben, aus dem Kartoffelfuselöle künstlich dargestellt werden. 1 Th. Kartoffelfuselöl und 10 Th. eines Gemenges von gleichen Theilen Kalihydrat und gebranntem Kalk werden in einem verschliessbaren Glasgefässe einer Temperatur von 170° C. = 136° R. so lange ausgesetzt, als sich noch Wasserstoffgas entwickelt.

Digitized by Google

Man lässt das Gefäss in verschlossenem Zustande erkalten, benetzt die Masse mit Wasser (im trocknen Zustande an die Luft gebracht erhitzt sich die Masse, entzündet sich und brennt wie Zunder), setzt nach und nach verdünnte Schwefelsäure im schwachen Ueberschusse hinzu, bringt das Ganze in eine Retorte, und destillirt, so lange Baldriansäure übergeht. Das Destillat wird mit kohlensaurem Natron gesättigt, zur Trockne abgedampft, und aus dem trocknen Salze wie vorhin die Säure dargestellt.

Wenn aus dem Kartoffelfuselöle (Amyloxydhydrat) $C^{10}H^{11}O$, 2 Aeq. Wasserstoff gasförmig austreten, und aus der Luft 2 Aeq. Sauerstoff hinzutreten, so entsteht wasserleere Baldriansäure $C^{10}H^{9}O^{3}$, die zum Hydrat 1 Aeq. Wasser mit sich verbindet. (Vergl. TRAUTWEIN in BUCHN. Repert. 1845. XLI. 4.)

Die reine Baldriansäure ist eine farblose, einem ätherischen Oele ähnliche Flüssigkeit von durchdringendem, dem ätherischen Baldrianöle zwar ähnlichem, jedoch auch davon verschiedenem Geruche, und sehr scharfem, saurem, widrigem, an Baldrian erinnerndem Geschmacke. Sie schwimmt auf dem Wasser, wird aber von demselben zu $\frac{1}{20}$ aufgelöst. In starkem Alkohol und Aether löst sie sich in jedem Verhältnisse auf. Sie ist entzündlich und brennt mit leuchtender nicht russender Flamme. Die wasserleere Säure in den Salzen ist $C^{10}H^{9}O^{3}$ = 1176,68, bestehend aus 64,96 Kohlenstoff, 9,55 Wasserstoff und 25,49 Sauerstoff. Die ölige Säure enthält 1 Aeq. oder 8,73 Procent Wasser. Die Salze behalten stets etwas von dem eignen Geruche der Säure, von der sie in der Wärme mehr oder weniger verlieren.

Die reine Baldriansäure darf in der wässrigen Auflösung weder durch Chlorbaryum, noch durch Silbersolution getrübt werden; ersteres würde bei der Destillation mitübergegangene Schwefelsäure, letztere Chlorwasserstoffsäure anzeigen, wenn Chlorcalcium zur Entwässerung der Säure angewendet worden sein sollte, was nicht geschehen darf.

Das bei der Destillation der Wurzel mit Wasser mitübergehende ätherische Baldrianöl reagirt zwar sauer, aber diese Reaction rührt nur von einer geringen Menge anhängender, wässriger Solution der Säure, und nicht etwa von einer chemischen Verbindung des Oels mit der Säure her, kann daher schon durch ein Minimum von Natron aufgehoben werden.

Adeps suillus. *Schweineschmalz.*

Es werde nur gut ausgewaschen angewendet.

Sus Scrofa LINN. *Gemeines Schwein.*

Abbild. BRANDT und RATZEBURG Getreue Darstellung. Heft III. Taf. 11.

Das Schwein, zur Classe der Säugethiere (*Mammalia*), zur Ordnung der Vielhufer (*Multungula*) und zur Familie der Borstenthiere (*Setigera*) gehörig, liefert zweierlei Fett. Das weichere, Speck genannt, befindet sich unmittelbar unter der Haut, das andere festere liegt in der Nähe der Rippen, der Eingeweide und der Nieren. Das letztere giebt nach dem Schmelzen das gebräuchliche Schweinefett oder Schweineschmalz. Die Nahrungsmittel, welche dem Thiere gegeben worden sind, haben grossen Einfluss sowohl auf die Güte des Fleisches als des Fettes. Das Fett besteht nach WOLFF's Untersuchungen aus Klümpchen, die von mehr oder weniger dicht gedrängten runden, durch dunklere Linien von einander gesonderten, in einer halbflüssigen Masse liegenden Bläschen zusammengesetzt werden. Diese Bläschen zeigen bei verschiedenen Thieren eine verschiedene Grösse, und sind beim Schweinefett am grössten.

Digitized by Google

Zum Ausschmelzen schneide man das rohe Fett in kleine Würfel, bringe diese mit ein wenig Wasser in einem Kessel zum Kochen, welches unter stetem Umrühren, öfterm Ab- und Durchgiessen des ausgeschmolzenen Fettes, und kleinen Zusätzen von frischem Wasser so lange fortgesetzt wird, als das ausgeschiedene Fett noch weiss und klar ist, wobei man das Anbrennen des Fettes sorgfältig zu verhüten hat. Der Rückstand kann durch ein reines leinenes Tuch ausgepresst werden, um das darin noch enthaltene Fett zu gewinnen.

Das Schweineschmalz ist weiss, körnig, von Salbenconsistenz, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und einen angenehmen Geschmack, und zerfliesst zwischen den Fingern. Schmelzpunkt zwischen 26 — 31° C. = 20,8 — 24,8° R. Spec. Gew. bei + 15° C. = 12° R. = 0,938. Der Luft und dem Lichte ausgesetzt wird es gelb, nimmt einen ranzigen Geruch und kratzenden Geschmack an, indem es Sauerstoff aus der Luft in seine Mischung aufnimmt, wodurch es unbrauchbar wird.

Das Schweinefett wurde, sowie alle übrigen Fette des Thier- und Pflanzenreichs, lange Zeit für einen einfachen Stoff gehalten. Die französischen Chemiker Chevreul (Trommsd. J. d. Ph. XXIV. 1. S. 137, XXV. 2. S. 356, u. N. J. II. 2. S. 242) und Braconnot (Trommsd. J. XXV. 2. S. 307) haben das Verdienst, zuerst nachgewiesen zu haben, dass jedes Fett aus verschiedenen Substanzen bestehe, welche hinsichts der Consistenz, der Schmelzbarkeit und der Auflöslichkeit in Alkohol von einander abweichen. Die mannigfaltigen Verhältnisse dieser Stoffe bilden die verschiedenen fettigen Körper.

Die Scheidung dieser Substanzen wird bewirkt, indem man flüssige Fette, z. B. das Olivenöl, erkältet bis zu dem Grade, bei welchem sie zum Theil fest werden, das Flüssige durch Abgiessen und Pressen zwischen erneueten Lagen von Löschpapier vom Festen trennt, aufs Neue erkältet, abgiesst u. s. w., und mit dieser Verfahrungsweise so lange fortfährt, bis das ausgeschiedene Flüssige bei einer Temperatur von — 10° C. nicht mehr erstarrt. Dieser Bestandtheil ist von Chevreul Elaine, Oelstoff, genannt worden. Aus festen Substanzen, als Schmalz, Talg u. s. w., scheidet man die Elaine durch gelindes Erwärmen und Pressen zwischen Fliesspapier; das eingesogene Oel scheidet man vom Papiere durch Aufweichen in Wasser und Auspressen, oder durchs Kochen mit Wasser, und trennt den letzten Antheil festen Fettes durch Erkälten, wie vorher. Oder man löst das Fett in heissem absoluten Alkohol, aus welchem beim Erkalten das feste Fett, von Chevreul Stearin, Talgstoff, genannt, herauskrystallisirt in Gestalt kleiner seidenartig glänzender Nadeln, welche durch wiederholtes Auflösen in Alkohol von allem Oele gereinigt werden müssen. Durch Verdunsten des Alkohols wird die Elaine erhalten. Das nach dieser Methode dargestellte Stearin wurde von Chevreul als eine reine, nicht weiter scheidbare Substanz angesehen; indessen hatte er selbst schon bei der Verseifung der Fette im Allgemeinen die Umwandlung derselben in Oelzucker und in zwei fette Säuren, von ihm Elainsäure und Margarinsäure genannt (s. Sapo), bei Verseifung des Hammeltalgs aber noch die Entstehung einer dritten Säure beobachtet, die er Stearinsäure nannte. Hiernach wurde es wahrscheinlich, dass es, wie drei fette Säuren, so auch drei für sich abgesondert darstellbare verschiedene Fettarten geben müsse, und dieses ist denn auch von Leganu (Pharm. Centr. Bl. 1834. 522) nachgewiesen worden. Derselbe hat gefunden, dass das Fett, welches man, nach Chevreul's Methode mittelst Alkohol dargestellt, als reines Stearin angesehen hat, ein Gemenge ist, und sich in zwei verschiedene Fettarten, in Margarin und Stearin, zerlegen lässt. Ebenso hat auch Joss (ebend. 453), unabhängig von Leganu's Untersuchungen, aus dem Hirschtalge eine Fettart abgeschieden, die er ebenfalls Margarin nennt.

Digitized by Google

Elain, Olein, Oelstoff, bei der Verdunstung des Alkohols, aus dem sich kein festes Fett mehr abscheidet, zurückbleibend, ist flüssig, theils farblos, theils gelblich oder grünlich, geruchlos, von mildem Geschmacke; erstarrt in der Kälte butterartig, jedoch bei sehr verschiedenen Graden, die meisten bei 10 — 15° C. = 8 — 12° R. Elain aus Mandelöl und Repsöl gefrieren in der stärksten Kälte nicht. Es ist der Hauptbestandtheil der flüssig bleibenden Oele, die ausserdem nur noch Margarin enthalten, von welchem das Olein bis auf die letzte Spur zu befreien kaum möglich ist. Das Olein, spec. Gew. 0,913 bis 0,915, bildet mit den Alkalien weiche Seifen, und zeigt nach den Fetten, von denen es gewonnen worden, nicht nur im Allgemeinen einige Verschiedenheiten in Geruch und Geschmack, sondern es giebt zwei in ihrem chemischen Verhalten wesentlich verschiedene Oleine; das eine ist in den nicht trocknenden Oelen, von Oliven, süssen Mandeln, Haselnüssen, im Menschenfett, Schweinefett; das andere in den austrocknenden Oelen, des Leins, der Wallnüsse, des Mohns, der Hanfsamen, in der Cacaobutter u. s. w. enthalten; das Margarin ist aber bei beiden gleich. Die beiden Oleine unterscheiden sich von einander durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in verschiedenen Vehikeln; das eine ist austrocknend, das andere nicht; das erstere, welches auch sein Ursprung sein mag, enthält immer viel weniger Wasserstoff, als das andere, auch haben die von beiden Oleinen gebildeten Oelsäuren eine verschiedene Zusammensetzung. Ferner wird das Olein der nicht austrocknenden Oele in eine eigenthümliche fette Substanz, Elaïdin, und die Oelsäure dieses Oleins in Elaïdinsäure verwandelt, wenn salpetrichte Salpetersäure, sogenannte Untersalpetersäure, mit ihnen in Berührung gebracht wird, was auch bei den nicht trocknenden Oelen selbst, wie bei dem Olivenöle, erfolgt, nicht aber bei den trocknenden Oelen, und bei dem aus diesen erhaltenen Olein, und der aus diesen entstandenen Oelsäure. Das chemische Verhalten dieser Substanzen ist untersucht von Meyer (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1840. XXXV. 174).

Margarin. Nach Lecanu wird Schöpstalg mit Aether gelinder digerirt und erkalten gelassen. Da Stearin in kaltem Aether höchst wenig löslich ist, so enthält die erkaltete Auflösung fast nichts davon. Man überlässt dieselbe der freiwilligen Abdunstung, sammelt, wenn sich ein Theil der festen Materie daraus abgesetzt hat, diese auf Leinwand, presst sie stark aus und setzt sie endlich der anhaltenden Hitze eines Marienbades aus. Oder man dunstet die ätherische Flüssigkeit vollständig ab, presst den Rückstand mehrmals zwischen Papier aus, und behandelt ihn nun, nach Chevreul's Methode, mit Alkohol, oder schmelzt ihn, und presst ihn, nach Bracconnot's Verfahren, mit Terpenthinöl vermengt aus, löst wieder in kaltem Aether auf und scheidet das bei der partiellen Abdunstung sich Absetzende ab. Die nach diesen verschiedenen Methoden dargestellte Substanz schien sich ganz gleich zu verhalten. Es schmilzt bei 46,5° C. = 37,2° R., verhält sich gegen kalten und heissen Alkohol ziemlich wie das Stearin, löst sich aber viel reichlicher in Aether; 1 Th. gab mit 5 Th. Aether bei + 16° C. = 12,8° R. eine vollständige Auflösung, die sich erst bei + 12° C. = 9,6° R. trübte. Bei der Verseifung durch Aetzkali wurde Oelsüss und eine erst bei + 60° C. = 48° R. schmelzbare Säure erhalten. Das aus Pflanzenölen, namentlich dem Olivenöle, dargestellte Margarin zeigte sich fast in allen Verhältnissen in kaltem Aether löslich, wurde aber schon bei 28° C. = 22,4° R. flüssig, und gab nach der Verseifung eine bei 59° C. = 47,2° R. schmelzbare Säure. — Joss zerlegte Hirschtalg mittelst Alkohol von 0,845 spec. Gew. in drei verschiedene Substanzen, wovon die eine gewöhnliches Olein, die beiden andern aber feste Fette waren. Bei Erschöpfung des Fettes mit siedendem Alkohol blieb eine darin unlösliche Substanz zurück (Stearin); die aus den bis auf

Digitized by Google

0° abgekühlten alkoholischen Lösungen ausscheidende, durch Pressen, Waschen mit kaltem absoluten Alkohol und Schmelzen in gelinder Hitze gereinigte Substanz war das Margarin, wogegen die alkoholische Lösung nach dem Abdunsten gewöhnliches Olein gab. Das Margarin ist weiss, spröde, geruchlos, im Bruche matt, von 0,970 spec. Gew. bei + 17,5° C. = 14° R., wird bei 54,625° C. = 44,3° R. weich, fängt bei 56,875° C. = 45,5 an zu schmelzen, ist bei 66,125° C. = 52,9 geschmolzen, erstarrt bei 43,125° C. = 34,5 an den Rändern, wird erst bei 41° C. = 32,8 wieder fest. Ist in siedendem Alkohol von 0,880 grösstentheils löslich mit milchicht trüber Auflösung; beim Erkalten fällt der grösste Theil wieder heraus, so dass bei der gewöhnlichen Temperatur nur wenig aufgelöst bleibt. Löst sich in siedendem Alkohol von 0,830 vollkommen auf, fällt beim Erkalten nur zu einem geringen Theile heraus, während die grösste Menge aufgelöst bleibt. Von absolutem Alkohol wird es schon bei 50° C. = 40° R. aufgelöst; beim Abkühlen fällt zwar ein Theil heraus, aber der grösste Theil bleibt in der Auflösung. In Aether wie in gereinigtem Terpenthinöle schon bei geringer Wärme vollkommen löslich; beide Auflösungen bleiben selbst bei 15° C. = 12° R. klar und ungetrübt. Die aus dieser Substanz dargestellte Fettsäure wird bei 47,875° C. = 38,3° R. weich, fängt bei 53,5° C. = 42,8 an zu schmelzen, und ist bei 64,25° C. = 49° R. vollkommen geschmolzen; fängt bei 44° C. = 35,2 an den Rändern an zu erstarren, und erlangt bei 41,75° C. = 33,5° R. ihre ursprüngliche Consistenz. Gegen Alkohol, Aether und Terpenthinöl verhält sie sich wie das Fett selbst.

Stearin, Talgstoff. Nach Lecanu bringt man Schöpstalg in einer im Marienbade stehenden, weitmündigen Flasche zum Schmelzen, entfernt diese vom Feuer und giesst portionenweise ein gleiches Gewicht Aether darauf, unter jedesmaligem Umschütteln und Verstopfen der Flasche; nach dem Erkalten bringt man das Gemisch aus der Flasche heraus, und presst es in Leinwand unter der Presse stark aus. Das Stearin bleibt als eine weisse, feste, geruch- und geschmacklose Substanz zurück, die man nur noch in kochendem Aether aufzulösen und zu krystallisiren hat, bis ihr Schmelzpunkt constant bleibt. Das Stearin bildet dann kleine, perlmutterartig glänzende Blättchen, geschmolzen aber eine Masse ohne krystallinische Textur, halbdurchsichtig wie Wachs, aber ohne Vergleich spröder und leicht pulverisirbar. Ein Thermometer, welches in die geschmolzene Masse eingetaucht wird, sinkt um eine gewisse Anzahl Grade und geht im Augenblicke der Erstarrung wieder in die Höhe, bei verschiedenen Versuchen bis auf 53—54,5° C. = 42,4 — 43,6° R. Stärker erhitzt kommt es ins Kochen, und liefert, ohne sich merklich zu färben, ein festes Product, aus welchem sich durch Druck und gehörig wiederholte Krystallisation aus Alkohol eine bei 65° C. = 52° R. schmelzbare Säure, Stearinsäure, gewinnen lässt. Alkohol von 97 Proc. löst nur in der Hitze etwas Merkliches davon auf, lässt es aber beim Erkalten fast ganz in Form weisser Flocken fallen. Kochender Aether löst es reichlich auf, setzt aber beim Abkühlen bis auf 15° C. = 12° R. bis auf $\frac{1}{125}$ seines Gewichts Alles ab. Beim Verseifen durch Aetzkalilauge giebt es nie allein Stearinsäure. Das Stearin aus dem Hirschtalge hat nach Joss ein spec. Gew. von 0,968, fängt bei 49,25° C. = 39,4° R. an zu schmelzen, und ist bei 66,875° C. = 53,5 vollkommen geschmolzen und wasserklar; fängt bei 46,5° C. = 37,2° R. an den Rändern an zu erstarren, und erlangt erst bei 23,75° C. = 19° R. die ursprüngliche feste Consistenz wieder. Nur in absolutem Alkohol in der Siedhitze zum Theil löslich, beim Abkühlen aber grösstentheils ausscheidend. In kochendem Aether sowie in nur wenig erwärmtem Terpenthinöle vollkommen und beim Abkühlen bleibend auflöslich.

Das Schweineschmalz besteht, wie die Fette im Allgemeinen, nur aus Koh-

Digitized by Google

lenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar nach Chevreul's Analyse: 79,098 Kohlenstoff, 11,146 Wasserstoff und 9,756 Sauerstoff.

Bei der trocknen Destillation des Schweineschmalzes werden dieselben Producte erhalten, wie von den Fetten im Allgemeinen, und diese sind nach den Untersuchungen von Bussy und Lecanu (Gmel. Magaz. Nov. 1835. S. 474 und Buchn. Repert. XXII. 3. S. 399) und von Dubuy (Trommsd. N. J. der Ph. XII. 1. S. 258; Trommsd. N. J. XIII. 2. 1826. S. 467; auch Gmel. Magaz. 1827. Febr. 146): 1) Margarinsäure; 2) Oelnsäure; 3) Talgsäure (s. Sapo); 4) flüchtiges schwach riechendes Oel; 5) eine Art empyreumatischen, in Beziehung auf das vorhergehende, festen Oels; 6) eine eigenthümliche, flüchtige, stark riechende, nicht saure und in Wasser auflösliche Substanz. Die festen Fette geben ein festeres Destillat und viel mehr Margarinsäure als die flüssigen Fette, wogegen die fetten Oele die grösste Menge Oelsäure liefern, von welcher die festen thierischen Fette weniger, das Wachs gar nichts ausgiebt. Auch hier bemerkte Dubuy, dass sich bei niederen Temperaturgraden mehr Talgsäure bildete, als bei höheren, in welchen nämlich die Zersetzung vollständiger erfolgt.

Die flüchtige, stark riechende, Augen und Nase reizende Substanz ist von Brandes isolirt und mit dem Namen Acrolein (von *acris* und *oleum*) bezeichnet worden. Dasselbe scheint ein dem Aldehyd (siehe Acetum) analoger Körper zu sein, welcher sich, wie dieses, mit Ammoniak verbindet, und aus dieser Verbindung durch eine Säure wieder abgeschieden werden kann. Das Acrolein tritt nur als Destillationsproduct der unveränderten Fette auf und wird aus den fetten Säuren, der Oelsäure, der Margarinsäure und Stearinsäure, nicht erhalten, obgleich auch diese Dämpfe von scharfem und kratzendem Geruche sind. Wenn wir nun die Fette als Verbindungen der fetten Säuren mit Glyceryloxyd ansehen können (vergl. Sapo), die fetten Säuren aber kein Acrolein geben, so müssen wir letzteres allein als ein Zersetzungsproduct des Glyceryloxydes ansehen.

Saegner hatte zuerst bei der Destillation des Schweineschmalzes eine Säure erhalten, welche Cadet und Guyton-Morveau für eine eigenthümliche erklärten und Fettsäure nannten. Diese Säure ist lange für eine mit brenzlichen Stoffen verunreinigte Benzoësäure gehalten worden, bis Thenard sie wirklich als eine eigenthümliche erkannte. Die Fettsäure wird überhaupt bei der Destillation jedoch nur solcher Fette erhalten, welche Olein oder Oelnsäure enthalten; Margarinsäure und Stearinsäure geben, wenn sie rein sind, keine Spur von Fettsäure, wogegen sie von Oelsäure reichlich erhalten wird; die Fettsäure kann daher nur das Destillationsproduct der Oelsäure sein. Sie wird aus dem Destillat durch Auskochen mit Wasser erhalten, aus dem beim Erkalten feine, weisse, nadelförmige, blättrige Krystalle ausscheiden, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Die Säure schmeckt und reagirt schwach sauer, und bildet mit den Alkalien leicht lösliche, mit den Erden und Metallen wieder grösstentheils schwerlösliche oder unlösliche Salze. Sie schmilzt bei + 127° C. = 101,6° R., und sublimirt in höherer Temperatur. Ihre elementare Zusammensetzung haben Dumas und Peligot (Pharm. Centr.-Bl. 1835. 304) und Redtenbacher (Annal. d. Ch. u. Pharm. 1840. XXXV. 277) übereinstimmend gefunden, nämlich $\dot{H}C^{10}H^{8}O^{3}$ = 1276,7.

Das Schweineschmalz findet in der Medicin zu Salben u. dergl. häufige Anwendung. Es muss frisch sein und reinlich in steinzeugenen, nicht in kupfernen oder messingenen Gefässen aufbewahrt werden, damit es nicht kupferhaltig werde, wobei es eine grünliche Farbe annimmt. Ranzigem Schmalz und ranziger Butter wird die rancide Beschaffenheit genommen, wenn man sie im geschmolzenen Zustande mit heissem Wasser tüchtig durcheinander rührt, das

Digitized by Google

Wasser nach dem Erkalten abgiesst, und diese Operation so lange wiederholt, bis Geruch und Geschmack wieder mild geworden sind. Einige setzen noch den Saft von gelben Rüben oder Möhren zu, um die Arbeit zu beschleunigen und der Butter zugleich eine schöne goldgelbe Farbe zu geben.

Ausser dem Schweineschmalze werden noch bisweilen andere Fette verlangt, als Hundsfett, Hasenfett (gelb, salbenartig, von eigenthümlichem Geruche), Fuchsfett, Wildkatzenfett, Dachsfett, Biberfett u. s. w., welche alle aber in ihren physischen Eigenschaften so wenig von einander abweichen, dass sie füglich durch gutes Schweinefett ersetzt werden können.

Aerugo.

(Viride aeris. *Grünspan.*)

Eine dichte, schwer zerbrechliche Masse, von erdig-blättrigem Bruche, mit kleinen Krystallen gemischt, zerreiblich, mehr oder weniger bläulich-grün, in Wasser zum Theil löslich, aus essigsaurem Kupfer und Kupferhydrat bestehend. Wird in chemischen Werkstätten aus Kupfer bereitet, welches durch gährende Weintrester oder durch Essigdämpfe zerfressen worden. Er sei durch fremdartige Körper, die sich in Schwefelsäure nicht auflösen lassen, nicht gar zu sehr verunreinigt.

Er werde vorsichtig aufbewahrt.

Die fabrikmässige Bereitung des Grünspans geschieht an vielen Orten in Deutschland, Holland, England, vorzüglich aber in Frankreich und hier besonders zu Montpellier. Kupferplatten und frisch ausgepresste Trebern von Weintrauben werden schichtweise aufeinander gelegt und 4—6 Wochen liegen gelassen. Die Weintrebern gehen bald in Gährung über, erhitzen sich und bilden Essigsäure, welche sich mit dem an der Luft oxydirten Kupfer verbindet. Das Kaltwerden der Masse zeigt an, dass die Gährung aufgehört hat; sogleich werden die Platten herausgenommen und mit neuen Trebern aufgeschichtet. Oder die Kupferplatten werden durch den in Dämpfen aufgetriebenen Wein- oder Holzessig zerfressen. Wenn die Rinde des essigsauren Kupfers dick genug geworden ist, so werden diese Platten in irdene Gefässe gelegt und mit etwas Essig befeuchtet, damit sich die Salzkruste aufbläht und von dem metallischen Kupfer leichter getrennt werden kann. Das Salz, welchem noch Kupferstückchen und Ueberbleibsel von Traubenbeeren beigemengt sind, wird mit etwas Wein zusammengeknetet, in Schaffelle eingepackt und so in den Handel gebracht.

Ein guter Grünspan muss an der Luft nicht feucht werden, keine schwarzen oder weissen Flecke erhalten, die erwähnte blaugrüne Farbe, einen schwachen Essiggeruch und einen ekelhaft metallischen Geschmack haben. Wird der Grünspan mit kaltem Wasser übergossen, so zerfällt er in drei verschiedene Salze, nämlich in neutrales essigsaures Kupferoxyd, in ein basisches auflösliches und in ein basisches unauflösliches Salz. Wendet man aber warmes Wasser in geringer Menge an, so wird die Masse dunkelblau und enthält sehr viel von dem basischen auflöslichen Salze, das sich beim Erkalten als eine unregelmässige blaue Masse ohne Spur von Krystallisation absetzt. Wird Grünspan mit einer grössern Menge Wassers gekocht, so wird er braun; je grösser die Quantität des Wassers war, um so geringere Hitze ist dazu erforderlich, so dass es mit sehr vielem Wasser schon bei + 32° R. eintritt. Es setzt sich dabei ein brau-

Digitized by Google

nes basisches Salz ab, und die Flüssigkeit enthält, wenn sie sehr verdünnt ist, freie Essigsäure und das neutrale Salz. Auch R. Brandes und Th. Grunen (Brand. Arch. XX. S. 222) haben den Grünspan zerlegt, sie geben ausser den drei verschiedenen Verbindungen, in welche der Grünspan bei der Behandlung mit Wasser zerfällt, noch zwei neue Verbindungen an, und erklären sich dahin, dass wohl sieben bis acht verschiedene Verbindungsstufen zwischen Kupferoxyd und Essigsäure anzunehmen seien. Berzelius (Lehrb. d. Chem. 1845. III. S. 820) führt jedoch nur 5 Verbindungsstufen an.

Der Grünspan ist demnach in Wasser nur zum Theil, in Essigsäure bis auf wenige zurückbleibende Unreinigkeiten völlig auflöslich, von welchen er durch Pülvern und Abschlagen durch ein Sieb befreit werden kann. Absichtliche Verfälschungen mit Kreide, Gips u. s. w. lassen sich durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure erkennen, indem der im ersten Falle gebildete und der im zweiten schon vorhandene Gips zu Boden fällt.

Phillips hat den französischen und den englischen Grünspan zerlegt und giebt folgendes Verhältniss der Bestandtheile an:

	französischer	englischer
Essigsäure	29,3	29,62
Kupferoxyd	43,5	44,25
Wasser	25,2	25,51
Unreinigkeiten	2,0	0,62
	100,0	100,00

Der Grünspan ist demnach als zusammengesetzt anzusehen aus 1 At. essigsaurem Kupferoxyd ($\dot{Cu}\bar{A}$ = 1138,881), 1 At. Kupferoxydhydrat ($\dot{Cu}\dot{H}$ = 608,174) und 5 At. Wasser (5 $\dot{H}$ = 562,395), erhält also die Zahl $\dot{Cu}\bar{A} + \dot{Cu}\dot{H} + 5\dot{H}$ = 2309,455, woraus durch Rechnung gefunden werden: 49,31 essigsaures Kupferoxyd; 26,34 Kupferoxydhydrat; 24,35 Krystallwasser. Oder man kann ihn auch als zusammengesetzt ansehen aus 1 At. basischem essigsauren Kupferoxyd und 6 At. Wasser, d. i. $\dot{Cu}^2\bar{A} + 6\dot{H}$ = 2309,455, und dann ergiebt die Rechnung: Kupferoxyd 42,93; Essigsäure 27,85; Wasser 29,22. Es giebt noch eine andere Art von Grünspan, die mehr grün ist und aus zwei Drittel essigsaurem Kupferoxyd, gemengt mit einem Drittel essigsaurem Salze, besteht, die reicher an Essigsäure ist und weniger Wasser enthält. Seine Formel ist $2(\dot{Cu}\bar{A}) + \dot{Cu}\dot{H} + 5\dot{H}$, oder $\dot{Cu}^3\bar{A}^2 + 6\dot{H}$ = 3448,337, und seine Bestandtheile: 43,125 Kupferoxyd, 37,304 Essigsäure und 19,571 Wasser.

Das neutrale Salz findet sich unter Cuprum aceticum aufgeführt.

Der Grünspan wird vorzüglich in der Malerei, aber auch in der Medicin, wiewohl jetzt nur noch äusserlich als Aetzmittel, gebraucht; früher ist er auch innerlich in der Epilepsie, gegen den tollen Hundsbiss u. s. w. gegeben worden. Seiner giftigen Eigenschaften wegen erfordert er stets grosse Vorsicht. Chemisches Gegenmittel gegen Vergiftungen durch Kupferauflösungen überhaupt ist ein stark mit Schwefelwasserstoffgas geschwängertes Wasser, von dem das Kupfer als Schwefelkupfer gefällt wird. Die Schwefellebern dürfen ihrer ätzenden Eigenschaften wegen nicht angewandt werden. Auch der Zucker wird als ein Gegenmittel von unbezweifelter Wirksamkeit angegeben, weil dadurch das auflösliche Kupfersalz in unauflösliches Kupferoxydul verwandelt wird. Diese Wirksamkeit ist nicht nur nach Duval durch Versuche mit Thieren erprobt, sondern auch Orfila erzählt mehrere Fälle von Personen, die essigsaures Kupfer verschluckt hatten und durch grosse Gaben von Zucker wieder hergestellt worden sind.

Digitized by Google

Aether. *Aether.*

(Aether sulphuricus. *Schwefeläther.* Naphtha Vitrioli. *Vitriolnaphtha.*)

Nimm: *Höchst rectificirten Weingeist fünf Pfund.*
Sie werden sorgfältig gemischt mit
Roher Schwefelsäure neun Pfund.

Das erkaltete Gemisch giesse in eine tubulirte Retorte, die bis zu zwei Drittel angefüllt werden kann, und in ein Sandbad gestellt worden ist. Durch den Korkpfropfen, der um den Tubulus der Retorte zu verschliessen dient, werde eine Glasröhre von zwei oder drei Linien Durchmesser hindurchgesteckt, welche im rechten Winkel in zwei ungleiche Schenkel gebogen ist. Der längere mit einem Krahne versehene Schenkel werde mit einem Gefässe verbunden, welches *höchst rectificirten Weingeist* enthält, der kürzere aber, bis zur Weite einer Linie ausgezogen, werde ein wenig in die in der Retorte enthaltene Mischung eingesenkt. An die Retorte füge eine Vorlage, die durch kaltes Wasser oder Schnee abgekühlt werden muss, und dann geschehe die Destillation bei anfangs gemässigtem, hierauf stärkerem Feuer, so dass die Mischung fortwährend siedet, wobei allmählig eine solche Menge Weingeist zufliesst, als um welche die Mischung in der Retorte vermindert wird. Die Destillation werde so lange fortgesetzt, bis die *fünffache* Menge an dem ganzen Weingeist von der angewandten Schwefelsäure verbraucht ist. Statt der Retorte kann ein Kolben angewandt werden, der mit einem zweimal durchbohrten Korkpfropfen verschlossen und mit zwei Glasröhren versehen ist.

Sechs Pfunde des Destillats mische mit *zwei Pfunden gemeinen Wassers*, in welches eine kleine Menge *Kalkhydrat* gegeben ist, gemischt schüttle sie durch, und mit Vermeidung der Decantation (des Abgiessens) und Absonderung des Aethers rectificire aus einer hinreichend geräumigen Retorte bei dem gelindesten Feuer, bis *zwei Pfund* überdestillirt sind, oder so lange das Destillat ein spec. Gew. von 0,725 hat. Was nachher durch fortgesetzte Destillation erhalten wird, mische mit *gemeinem Wasser* und rectificire wieder wie vorher.

Der Aether werde an einem kalten Orte in nicht weiten, aufs Beste verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Er sei klar, sehr flüchtig, farblos, von angenehmem Geruche, mit gelblicher russender Flamme verbrennend, in einer geringeren Quantität als in zehn Theilen Wasser nicht auflöslich, von Säure und Weinöl frei, und von dem oben angegebenen specifischen Gewichte.

Digitized by Google

Aether aceticus. *Essigäther.*

(Naphtha Aceti. *Essignaphtha.*)

Nimm: *Essigsaures Natron zwanzig Unzen,*

oder so viel als genug ist, damit nach vollkommner Austrocknung *zwölf Unzen* übrig bleiben.

Schütte sie in eine durchbohrte gläserne Retorte oder in einen Kolben, und giesse auf

Rohe Schwefelsäure vierzehn Unzen,

die vorher sorgfältig mit

Dreizehn Unzen alkoholisirten Weingeists

gemischt worden sind.

Die Destillation geschehe bei gelindem Feuer, unter guter Abkühlung der Vorlage, bis ungefähr *zwölf Unzen* übergegangen sind. Dem Destillate setze *essigsaure Kaliflüssigkeit* hinzu, so viel als erfordert wird, um die Abscheidung des Aethers zu bewirken. Den abgeschiedenen rectificire bei ganz gelinder Wärme über *eine Drachme gebrannte Magnesia* und bewahre ihn in aufs Beste verschlossenen Gefässen.

Er sei klar, farblos, von jeder Säure frei und mache weder kohlensaures Kali feucht, noch werde er in einer geringeren Quantität als in sieben Theilen destillirten Wassers aufgelöst. Spec. Gew. = 0,885 bis 0,890.

Schon im 13. und 15. Jahrhunderte scheint man den ätherhaltigen Weingeist gekannt zu haben; wenigstens finden sich in den Schriften von Lull und Basilius Valentinus Spuren, welche dieses vermuthen lassen; mit Gewissheit kann jedoch weder die Zeit der Entdeckung noch der Name des Erfinders angegeben werden. Die erste bestimmte Vorschrift zur Bereitung des Aethers, nach welcher eine Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Vitriolöl destillirt werden sollte, gab im Jahre 1544 Valerius Cordus, ein Arzt, der auf einer wissenschaftlichen Reise nach Italien in Rom starb; er nannte den erhaltenen Aether *Oleum Vitrioli dulce.* Dieses Präparat scheint jedoch wenig bekannt geworden zu sein, und noch im Jahre 1646 war Stahl der Meinung, dass noch Niemand sich werde rühmen können, ein süsses Oel aus Vitriolöl, womit Paracelsus so sehr geprahlt, bereitet zu haben. Erst nachdem Frobenius, ein deutscher Chemiker, 1729 in einem alchemistischen Briefe Nachricht von einem ätherischen Weingeiste gegeben hatte, ohne jedoch dessen Bereitungsweise bekannt zu machen, was erst 1744 nach seinem Tode aus den hinterlassenen Schriften geschah, wurde die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese Flüssigkeit geleitet, welche nachher den Namen Froben's Aether (*Liquor s. Aether Frobenii*) erhielt. Frobenius hatte schon vorgeschrieben, dass auf den Rückstand der ersten Destillation die Hälfte des zuerst angewandten Weingeistes wieder aufgegossen, die Destillation aufs Neue begonnen und dies so lange wiederholt werden sollte, als sich noch Aether erzeuge. Stahl beschrieb darauf 1731 die bei der Destillation der versüssten Vitriolsäure vorkommenden Erscheinungen genauer als viele seiner Nachfolger, und Friedrich Hoffmann handelte 1732 ebenfalls von diesem Gegenstande. Diesem hatte Martmeyer, Apotheker zu Halle, der schon 1710 den Aether verfertigte

Digitized by Google

und unter dem pomphaften Namen *Panacea Vitrioli* verkaufte, den ganzen Prozess der Bereitung mitgetheilt, und HOFFMANN trug zur Bekanntmachung desselben so viel bei, dass der ätherhaltige Weingeist in der Folge sogar HOFFMANN's schmerzstillender Mineralgeist (*Liquor anodynus mineralis Hoffmanni*), Hoffmannstropfen, genannt wurde.

LOWITZ bezeichnete 1796 das Chlorcalcium als das zweckdienlichste Mittel, den Aether wasserfrei darzustellen.

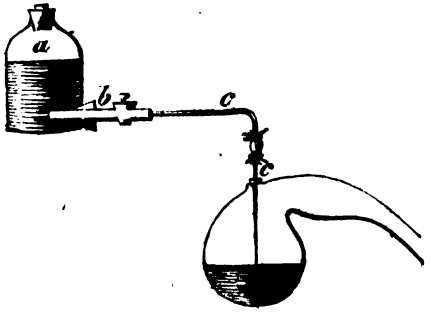
Zur Gewinnung des Aethers ist lange die angegebene ursprüngliche Methode befolgt worden, die dann zuerst in der Art verbessert wurde, dass man tubulirte Retorte und tubulirte Vorlage anwandte, um die Destillation mit neuen Portionen Weingeist fortsetzen zu können, ohne den Apparat auseinander nehmen zu dürfen. Nach jeder beendigten Destillation konnte das Destillat aus der Vorlage mittelst eines Hebers weggenommen und auf die rückständige Schwefelsäure in der Retorte von neuem Alkohol aufgegossen werden. Dieser musste aber mit einem Holzstabe vorsichtig mit der Schwefelsäure gemischt werden, weil sonst bei einwirkender Wärme die die untere Schicht bildende Schwefelsäure eine sehr hohe Temperatur annimmt, welche dann auf einmal den Weingeist in das heftige Sieden bringt, eine plötzliche starke Entwickelung der Aetherdämpfe und Zersprengen des Apparats nach sich zieht.

Wird die Destillation zu weit getrieben, so erzeugt sich schweflige Säure, welche dem Destillate einen schwefligen Geruch ertheilt, und während sich in der Retorte eine kohlige harzartige Masse ausscheidet, sieht man eine mehr oder weniger gelb gefärbte ölige Flüssigkeit übergehen, die zuweilen unter, gewöhnlich aber auf der gleichzeitig überdestillirenden wässrigen Flüssigkeit sich lagert, was davon herrührt, dass sie im ersten Falle mit mehr schwefliger Säure und weniger Aether gemischt ist, im zweiten Falle aber mit mehr Aether und weniger schwefliger Säure. Diese ölige Flüssigkeit wird mit dem Namen Weinöl, *Oleum Vini*, belegt. Treibt man die Destillation noch weiter, wobei aber die Vorlage mit einem Gasleitungsrohre versehen sein muss, so geht neben dem Weinöle eine saure, Essigsäure haltende Flüssigkeit über, wobei sich zugleich viel schweflige Säure entwickelt und die kohlig harzige Masse sich aufbläht; ölbildendes und kohlensaures Gas werden gebildet, zuletzt sublimirt sich etwas Schwefel und im Rückstande bleibt eine lockere kohlige Masse. Diese letztere ist durch blosses Auswaschen mit Wasser schwer von anhängender Schwefelsäure zu reinigen; schneller lässt sich dies durch Kochen mit schwacher Kalilauge erreichen, ohne dass dadurch die Substanz verändert wird, die eine Verbindung in bestimmten Verhältnissen zu sein scheint. Bei der trocknen Destillation derselben erhält man Schwefel, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und ein braunes Oel.

Schon FOURCROY und VAUQUELIN bemerkten, dass, so lange sich Aether und Wasser bildeten, keine schweflige Säure zum Vorschein kam und die Schwefelsäure sich wenig zu verändern schien, und sie schlossen daraus, dass sich wahrscheinlich immer Aether fortbilden würde, wenn man von Zeit zu Zeit wieder frischen Alkohol hinzubringen könnte. BOULLAY führte dieses aus, und in Deutschland hat GEIGER zuerst die verbesserte Methode zur Aetherbildung eingeführt, welcher im Taschenbuche 1811 den hierzu dienenden Apparat beschrieben und abgebildet hat. (Vergl. auch BUCHNER's Repert. VII. und BRANDES' Archiv III. S. 118 und XI. S. 58). Dieser Apparat hat sich durch seine Zweckmässigkeit überall Eingang verschafft und ist völlig unentbehrlich, wenn grosse Quantitäten Aether bereitet und zu dem gewöhnlichen Kostenpreise dargestellt werden sollen. Mit Recht hat ihn daher auch unsere Pharmakopöe jetzt aufgenommen. Die Flasche *a* ist zur Aufnahme des Weingeistes bestimmt, der

Digitized by Google

in beliebiger Menge nachgefüllt werden kann. Dicht über dem Boden der Flasche ist eine runde Oeffnung gebohrt, welche mit einem durchbohrten Korkpfropfen völlig dicht verschlossen werden muss. In die Durchbohrung ist nämlich eine kleine messingene, mit einem Krahne versehene Röhre *b* befestigt, in welche wieder eine im rechten Winkel gebogene Glasröhre *c c* völlig dicht eingefügt ist. Der nach unten gebogene Schenkel der Röhre, die am Ende dünner ausgezogen ist, geht durch den Korkpfropf, mit welchem der Tubulus der Retorte verschlossen ist, und reicht ein wenig in die Flüssigkeit hinein, so dass der während der Operation allmählig zufliessende Weingeist sich unmittelbar dem siedenden Retorteninhalte beimischt. Um die Zerbrechlichkeit der Vorrichtung zu vermindern, ist es zweckmässig, den nach unten gehenden Schenkel der Glasröhre nur kurz zu nehmen und an diesen die in eine Spitze ausgezogene gerade Röhre mittelst einer Caoutchoucröhre zu befestigen, so dass diese beweglich bleibt.



Der zur Aetherbildung bestimmte Weingeist muss stark sein und ungefähr 90 Procent enthalten. Das Vermischen desselben mit der Schwefelsäure erfordert Vorsicht, weil sehr starke Erhitzung eintritt, wodurch leicht ein Zerspringen der Glasgefässe verursacht wird. Das Mischen wird aber leicht bewerkstelligt, wenn man zur Winterszeit, wo die Aetherbereitung am zweckmässigsten vorgenommen wird, einen Kessel von Gusseisen in Eis oder Schnee stellt und dann die Schwefelsäure im dünnen Strahle unter stetem Umrühren hinzugiesst; die eintretende Erhitzung ist nicht sehr gross und das Gemisch kühlt sich in dem guten Wärmeleiter bald ab.

Zur Abkühlung des Destillats ist ein kupferner Refrigerator (Wittstock im Pharm. Centralbl. 1834. S. 234) kaum zu entbehren. Wird dieser durch Nachtragen von Eis immer mit eiskaltem Wasser gefüllt erhalten, wobei das erwärmte Wasser durch eine oberhalb angebrachte Röhre abfliesst, so erfolgt die Abkühlung so vollständig, dass das in einem Strahle abfliessende Destillat bei der kalten Jahreszeit in unlutirten Flaschen aufgefangen werden kann. Die Mischung in der Retorte muss bald in gelindes Kochen gebracht werden, damit so wenig wie möglich unveränderter Weingeist überdestillire, dessen Umbildung in Aether und Wasser erst bei höheren Temperaturgraden, nämlich bei + 125 bis 140° C. = 100 bis 112° R., erfolgt. Sobald die Destillation im Gange ist und die in den bekannten ölartigen Streifen übergegangene Flüssigkeit den bereits begonnenen Aetherbildungsprozess erkennen lässt, wird durch allmähliges Oeffnen des Hahnes Weingeist in die kochende Mischung geleitet, mit der Vorsicht jedoch, dass nicht mehr Weingeist zufliesse, als Flüssigkeit abdestillirt, was ziemlich leicht zu reguliren ist, da von aussen die Retorte gerade so weit mit Sand umschüttet worden ist, als im Innern derselben die Flüssigkeit reicht.

Digitized by Google

Wird durch gut regulirte Feuerung die Mischung in der Retorte in einem ununterbrochenen gelinden Kochen erhalten, bleiben Schwefelsäure und Weingeist in dem gehörigen Verhältnisse, so erleidet die erstere keine Veränderung und die Umbildung des Weingeistes in Aether und Wasser findet unausgesetzt statt, so dass in 24 bis 48 Stunden 30, 40 und mehrere Quart Alkohol mit der Schwefelsäure in Berührung gebracht und der ganze jährliche Bedarf an Aether gewonnen werden kann. Werden zur Beendigung der Destillation die letzten Antheile Aether abdestillirt, so schwärzt sich die Schwefelsäure (die sehr gut benutzt werden kann, um aus unbrauchbaren Stücken alten Eisens wohlfeilen Eisenvitriol zu bereiten) und bei zu weit getriebener Destillation wird etwas schweflige Säure erzeugt, was man aber gern vermeidet. Die überdestillirte Flüssigkeit besteht aus Aether, Wasser und unverändert gebliebenem Weingeiste, enthält aber auch bei zu weit getriebener Destillation schweflige Säure, schwefelsäurehaltiges Weinöl, Essigsäure. Riecht das Destillat nach schwefliger Säure, so thut man gut, dasselbe mit Kalkmilch unter öfterem Umschütteln einige Tage hindurch in Berührung zu lassen, bis sich aller Geruch nach schwefliger Säure verloren hat, indem diese nach und nach in Berührung mit der atmosphärischen Luft in Schwefelsäure übergeht. Nach Vorschrift unserer Pharmakopöe soll aus dem mit Wasser und etwas Kalkhydrat geschüttelten Destillate der Aether gar nicht abgeschieden, sondern das Ganze bei sehr gelinder Wärme rectificirt und das Uebergehende nur so lange als officineller Aether aufgehoben werden, als es das spec. Gew. von 0,725 hat. Es kann jedoch, wenn sich der Aether als leichtere Flüssigkeit abgeschieden hat, dieser für sich, und dann noch abgesondert die wässrige Flüssigkeit rectificirt werden. Die Rectification des Aethers geschieht zweckmässig in einer gewöhnlichen Destillationsblase, wenn diese mit einem guten Kühlapparate versehen ist, wobei jedoch eine sehr vorsichtige Erwärmung der Blase durch wenige untergelegte Kohlen bewirkt werden muss, damit nicht von dem bekanntlich schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft sehr flüchtigen Aether eine zu rasche Dampfentwickelung erfolge, welche sich nicht schnell genug abkühlen würde und wodurch leicht Schaden entstehen kann. Besser ist es daher, die Rectification in dem oben beschriebenen Aetherdestillationsapparate vorzunehmen, so dass der Aether nur nach und nach zufliesst. Die letzten Antheile des überdestillirenden Aethers haben ein grösseres spec. Gewicht als das vorgeschriebene, und müssen zurückgestellt werden; sie enthalten Weingeist, Weinöl und Wasser. Soll ein völlig weingeist- und wasserfreier Aether dargestellt werden, wie ihn aber die Pharmakopöe nicht verlangt, so muss der abgeschiedene Aether zur völligen Entfernung des Weingeistes nochmals mit einem gleichen Volum Wasser durchgeschüttelt und der dann für sich rectificirte Aether, um ihn ganz wasserfrei zu erhalten, aus einer Retorte über Chlorcalcium abgezogen werden, wobei aber auch nur das zuerst übergehende $\frac{1}{8}$ ganz wasserleer ist. Aus den verschiedenen Waschflüssigkeiten kann auch noch durch gelinde Destillation etwas wässriger Aether gewonnen werden. Der zum Gebrauche geeignete Aether wird in mehrere vollgefüllte Flaschen vertheilt, die man mit Korkstöpseln verschliesst und mit nasser Schweinsblase überbindet. TRAUTWEIN's Versuche haben nämlich gelehrt, dass gute Korkstöpsel bei weitem besser die Verflüchtigung des Aethers und des Alkohols hindern, als die besten eingeriebenen Glasstöpsel.

Eine Theorie der Bildung des Aethers ist zuerst von FOURCROY und VAUQUELIN (TROMMSD. J. VI. S. 489) aufgestellt worden. Sie hatten beobachtet, dass die Schwefelsäure unzersetzt bleibe, so lange nur Aether und Wasser als Producte der Destillation erhalten würden, und sie nahmen demzufolge an, dass die Umbildung des Alkohols durch die grosse Verwandschaft der Schwefelsäure

Digitized by Google

zum Wasser bewirkt werde, welche die Bestandtheile des Alkohols dahin disponire, dass aus diesen Sauerstoff und Wasserstoff in den zur Wasserbildung nöthigen Verhältnissen ausgeschieden würden, worauf die übrigen Bestandtheile sich zu Aether vereinigten, wobei aber nach und nach ein Antheil Kohlenstoff abgesetzt werde, der aus der dadurch geschwärzten Schwefelsäure durch Wasser ausgefällt werden könne. Man fand jedoch später, dass bei vorsichtig geleiteter Destillation sich keine kohlige oder harzige Substanz ausscheide, und GAY-LUSSAC wies durch Berechnungen nach, dass bei der Umbildung des Alkohols in Aether ausser diesem nichts Anderes gebildet zu werden brauche; durch die Schwefelsäure werde die Hälfte des Wassers, mit welchem das ölbildende Gas im Alkohol verbunden sei, weggenommen, wogegen die andere Hälfte des Wassers als Wasserdunst mit dem ölbildenden Gase den Aether bilde. Doch blieb auch hier noch nachzuweisen, wie und wodurch diese Zersetzung und Umbildung bewirkt werde. Die blosse Verwandschaft der Schwefelsäure zum Wasser konnte nicht die Ursache sein, denn sonst müsste durch sehr verschiedene Substanzen, die eine starke Verwandschaft zum Wasser haben, wie die Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden, das Chlorcalcium etc., Aether gebildet werden, was aber nicht stattfindet.

DABIT gab hierauf an, dass nach der Aetherdestillation aus einem Gemisch von gleichen Antheilen Schwefelsäure und Alkohol die in der Retorte zurückbleibende Masse eine Säure enthalte, die keine Schwefelsäure sei, die jedoch Schwefel zu enthalten und vielleicht eine niedrigere Oxydationsstufe des Schwefels, als die Schwefelsäure, zu sein scheine. Von grossem Einflusse auf die Theorie der Aetherbildung aber waren die Untersuchungen SERTÜRNER's über diesen Gegenstand (GILBERT's Annal. 1818. IX.), indem durch diese ganz vorzüglich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf den Aetherbildungsprozess gewendet wurde. SERTÜRNER zeigte, dass bei dem durch die Wärme vermittelten Aufeinanderwirken der Schwefelsäure und des Weingeistes eine eigenthümliche Säure, die Schwefelweinsäure, gebildet werde, durch welche die Aetherbildung bedingt sei, wobei er ferner annahm, dass bei fortdauernder Einwirkung der Wärme auf die weingeistige Flüssigkeit eine zweite und eine dritte Schwefelweinsäure gebildet werden, die blos in dem Verhältnisse ihrer Bestandtheile abweichend seien. SERTÜRNER erklärte die bisherige Annahme, dass die Schwefelsäure durch den Weingeist bei der Aetherbereitung gar nicht verändert werde, für unrichtig und daher entstanden, dass man sich begnügt habe, die Sättigungsfähigkeit der Schwefelsäure gegen Basen durch Versuche vor der Vermischung mit Alkohol und nach der Destillation auszumitteln; man erhalte aber ein ganz anderes Resultat, wenn man die Sättigungsfähigkeit der Schwefelsäure ausmittle, während sie sich noch mit dem Weingeiste vermischt befinde; sie erfordere dann eine bedeutend geringere Menge Base zur Neutralisation, eben weil eine neue Säure, die Schwefelweinsäure, gebildet werde. Als im Jahre darauf (1819) von WELTHER und GAY-LUSSAC die Unterschwefelsäure entdeckt wurde, machte VOGEL auf die grosse Aehnlichkeit dieser Säure mit der Schwefelweinsäure aufmerksam, allein SERTÜRNER erklärte sich dagegen und wies genügend die grosse Verschiedenheit nach, vorzüglich dadurch begründet, dass die Schwefelweinsäure bei einer Temperatur von 60° R., auch selbst bei niedrigeren Wärmegraden, mit Alkohol vermischt, Aether liefere und dass sie mit Basen Salze gebe, welche durch einen brennenden Körper sich entzünden lassen und fortbrennen, welche Eigenschaft auch die Säure für sich zeige.

DUMAS und BOULLAY d. J. (POGGEND. Annal. 1828. I. S. 93) bestimmten durch genaue Analysen das Verhältniss der Bestandtheile in Alkohol, Aether und verschiedenen zusammengesetzten Aetherarten. Diesen zufolge ist der Alkohol

Digitized by Google

C^2H^6O oder wahrscheinlich richtiger $C^4H^{12}O^2$, der Aether dagegen $C^4H^{10}O$, beide aber sind als Hydrate eines Kohlenwasserstoffs, C^4H^8, nämlich des ölbildenden Gases, zu betrachten, der Aether nämlich, $C^4H^8 + H^2O$, ist das erste, der Alkohol aber, $C^4H^8 + 2H^2O$, das zweite Hydrat. Dieser Kohlenwasserstoff wurde von den Verfassern als das allgemeine Radical mit basischen Eigenschaften bezeichnet, welches ebenso eine Salzbase sei, wie das Ammoniak, und in allen Verbindungen eine ganz gleiche Sättigungscapacität zeigt wie dieses, auch alkalisch reagiren würde, wenn es wie das Ammoniak in Wasser auflöslich wäre. Der einzige Unterschied bestehe darin, dass das Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff, N^2H^6, dieser basische Kohlenwasserstoff aber aus Kohlenstoff und Wasserstoff, C^4H^8, bestehe. Die säurehaltigen Aetherarten, wie Essigäther, Salpeteräther u. s. w., sind Salze von dieser Basis mit den darin enthaltenen Säuren, und sowie die Salze, welche das Ammoniak mit den Sauerstoffsäuren bildet, Krystallwasser enthalten, von dem sie nur sehr schwierig (oder vielmehr gar nicht) befreit werden können, so haben die Verbindungen des ölbildenden Gases mit den Säuren dieselbe Eigenschaft, d. h. die säurehaltigen Aetherarten sind Verbindungen aus ölbildendem Gase, Säure und Wasser. Sowie, wenn das Ammoniak sich mit den Wasserstoffsäuren verbindet, wasserleere Salze entstehen, eben so giebt das ölbildende Gas mit den Wasserstoffsäuren wasserfreie Aetherarten, wie Chlorwasserstoffäther, Jodwasserstoffäther.

Hennel (Schw. Jahrb. f. Chem. u. Phys. 1827. XIX. S. 58, Poggend. Annal. 1828. No. 10. S. 173) führte durch gut angestellte Versuche den vollständigsten Beweis, dass in der in dem Gemisch aus Schwefelsäure und Alkohol enthaltenen Säure, von ihm Weinschwefelsäure genannt, nicht Unterschwefelsäure, sondern Schwefelsäure enthalten sei. Die Weinschwefelsäure bildet sich beim Vermischen von gleichen Gewichtstheilen Schwefelsäure und Alkohol ohne andere als die durch die Vermischung selbst entstehende Wärme, und auf der Bildung dieser Säure beruht die Entstehung des Aethers. Von der in Mischung genommenen Schwefelsäure werden durch essigsaures Bleioxyd aus dem Gemisch etwa nur $^2/_5$ ausgefällt, $^3/_5$ sind in Weinschwefelsäure umgewandelt. Wird das Gemisch destillirt, so vermehrt sich in dem Verhältnisse, wie die Destillation weiter fortschreitet, die Menge des durch jenes Bleisalz ausgefällten schwefelsauren Bleioxydes, wogegen die Menge des auflöslichen weinschwefelsauren Bleioxydes abnimmt; die Weinschwefelsäure verschwindet also in dem Masse, als Aether überdestillirt, die Menge der Schwefelsäure zeigt sich vermehrt und wenn aller Aether und Alkohol durch öfteres Zusetzen von Wasser abgeschieden worden, so wurde die angewandte Menge Schwefelsäure unvermindert wiedergefunden. Aus weinschwefelsaurem Kali wurde durch Destillation mit Schwefelsäure etwas Aether gewonnen, war aber das weinschwefelsaure Salz vor der Destillation in der gleichen Gewichtsmenge Wasser aufgelöst worden, so enthielt das Destillat gar keinen Aether, wohl aber Alkohol. Die Weinschwefelsäure ist eine acide Verbindung der Schwefelsäure mit einem Kohlenwasserstoff, C^4H^8, von gleicher procentischer Zusammensetzung wie das ölbildende Gas, und auf der Verwandschaft der Schwefelsäure zu diesem Körper beruht die Bildung des Aethers, indem bei höheren Temperaturgraden der Kohlenwasserstoff ausgetrieben wird und durch Verbindung mit dem Wasser der Säure zu Aether, oder bei einem grösseren Zusatze von Wasser zu der Mischung zu Alkohol wird. Das bei fortschreitender Destillation des Gemisches übergehende Weinöl ist die neutrale Verbindung der Schwefelsäure mit dem Kohlenwasserstoffe; die Resultate der hierüber angestellten Versuche stimmten mit dieser Annahme vollkommen überein. Wird Weinöl mit Kali oder einer andern Base behandelt, so scheidet sich ein Theil des Kohlenwasserstoffes als ein dickes Oel ab, während

Digitized by Google

ein anderer Theil desselben in Verbindung mit der zugesetzten Base und der Schwefelsäure Doppelsalze bildet; diese bestehen aus 1 At. Kohlenwasserstoff, 1 At. Basis und 2 At. Schwefelsäure, sind krystallisirbar, in Alkohol löslich, brennen mit Flamme und lassen saure schwefelsaure Salze zurück. Das abgeschiedene dicke Oel ist klar, von bernsteingelber Farbe, von ungefähr 0,9 spec. Gew., riecht angenehm aromatisch, wird in der Kälte schwerflüssig und setzt Krystalle ab; etwas über den Kochpunkt des Wassers erhitzt, verflüchtigt es sich.

Diese Angaben sind vorzüglich durch SERULLAS berichtigt und erweitert worden (POGGEND. Annal. 1829. No. 1. S. 20). Das bei zu weit getriebener Aetherdestillation neben schwefliger Säure übergehende gewöhnlich sogenannte Weinöl wird in grösserer Menge erhalten, wenn man 2½ Th. Schwefelsäure mit 1 Th. Alkohol von 0,833 vermischt und destillirt. Zuerst geht ein wenig Aether über, dann folgt ein gelbes öliges Liquidum, vermischt mit einem farbloseren flüssigen, beide nach schwefliger Säure riechend. Das ölige Liquidum ist bald schwerer, bald leichter, je nachdem es mehr schweflige Säure oder mehr Aether enthält. Man wäscht es mit ein wenig Wasser, um es von dem andern farbloseren Liquidum und von anhängender Säure zu befreien, und trocknet es im luftleeren Raume neben zwei Gefässen, von denen das eine concentrirte Schwefelsäure, das andere Aetzkali enthält. Die Luft darf nicht zu rasch ausgepumpt werden, weil sonst leicht etwas von dem Liquidum herausgeworfen wird. Nach 24 Stunden besitzt das Liquidum, nachdem es durch verschiedene Farben, durch Hellgrün, Blaugrün und Smaragdgrün hindurchgegangen ist, eine schöne dunkelgrüne Farbe, die es, einige Zeit der Luft ausgesetzt, aber wieder verliert und farblos wird. LIEBIG konnte jedoch diese grüne Färbung nicht hervorbringen. — Das jetzt völlig reine Liquidum hat eine ölige Consistenz, einen eigenthümlichen, aromatischen, durchdringenden Geruch und einen stechenden, kühlenden, ein wenig bittern Geschmack, der einige Aehnlichkeit mit dem der Pfeffermünze hat. Spec. Gew. 1,133. In der Hitze destillirt es unverändert über. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Aus der Alkohollösung wird es durch Wasser grossentheils gefällt. In Wasser ist es wenig löslich. Unter einer grösseren Schicht Wasser längere Zeit aufbewahrt oder eine Zeit lang mit Wasser gekocht, wird es zersetzt; auf der Oberfläche scheidet sich ein leichtes säurefreies Oel ab, welches SERULLAS als das eigentliche Weinöl bezeichnet, und ein saurer schwefelsaurer Kohlenwasserstoff ist in dem Wasser aufgelöst. Wird diese letztere Auflösung der Destillation unterworfen, so erhält man Alkohol und im Rückstande bleibt die Schwefelsäure. In der neutralen schwefelsauren Verbindung, dem öligen Liquidum, bleibt Kalium bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, ohne auf die Säure zu wirken, beim Erhitzen aber tritt Zersetzung ein und es entstehen ein wenig Schwefelkalium, schwefelsaures Kali, Kohlenwasserstoffgas und Kohle. Wird die Verbindung mit einer wässrigen Lösung von Alkali behandelt, so wird sie auf dieselbe Weise wie von kochendem Wasser zersetzt, indem sich auf der Oberfläche säurefreies Weinöl abscheidet und in der Auflösung eine Verbindung des angewandten Alkali's mit der Schwefelsäure sich findet, von der aber ein Theil mit dem Kohlenwasserstoffe verbunden blieb, so dass ein Doppelsalz gebildet worden ist. Die neutrale schwefelsaure Verbindung besteht, den Analysen von SERULLAS und von LIEBIG zufolge, aus 8 At. Kohlenstoff, 18 At. Wasserstoff, 1 At. Sauerstoff und 2 At. Schwefelsäure, $C^8H^{18}O + 2\ddot{S}$. Diese Formel lässt sich besser bezeichnen als $C^4H^8\ddot{S} + C^4H^{10}O\ddot{S}$ ($= C^4H^8\ddot{S} + H^2O$), d. h. als eine Verbindung des von HENNEL angenommenen basischen Kohlenwasserstoffs mit Schwefelsäure ohne Wasser, vereinigt mit der Verbindung des

Digitized by Google

ersten Hydrats von dem Kohlenwasserstoffe, dem Aether, mit Schwefelsäure. Das procentliche Verhältniss der Bestandtheile ist hiernach: 33,485 Kohlenstoff, 6,150 Wasserstoff, 5,478 Sauerstoff und 54,887 Schwefelsäure. Das eine Atom der Schwefelsäure ist hiernach mit einem Körper verbunden, der keinen Sauerstoff enthält, C^4H^8, offenbar aber gegen die Säure sich wie eine Base verhält, da er von andern stärkern Basen ausgetrieben und als eine ölige Flüssigkeit abgeschieden wird.

Dieser als eine ölige Flüssigkeit abgeschiedene Kohlenwasserstoff ist von LIEBIG Aetherol genannt worden. Dasselbe ist, ähnlich den flüchtigen Oelen, ein Gemenge von zwei Substanzen von einerlei Zusammensetzung, einer festen und einer flüssigen; für die letztere ist der Name Aetherol beibehalten, wogegen die feste Aetherin genannt worden ist. Um sie abgesondert zu erhalten, wird das neutrale schwefelsaure Weinöl, $C^4H^8\ddot{S} + C^4H^{10}O\ddot{S}$, in einer Schale mit Wasser gelind erwärmt, wobei es sich, wie oben erwähnt, zerlegt in den flüssigen Kohlenwasserstoff, C^4H^8, und in Wein- oder jetzt allgemein so genannt, Aetherschwefelsäure, $C^4H^{10}O + 2\ddot{S}$. Man nimmt die obenaufschwimmende ölige Flüssigkeit vermittelst einer Saugröhre, Pipette, ab und bringt sie in eine Schale, in welcher nach einigen Tagen in der Kälte das Aetherin krystallisirt. Wenn sich die Krystalle nicht weiter vermehren, bringt man das Ganze auf ein angefeuchtetes, kalt gehaltenes Filtrum und wäscht mit Wasser aus, bis sein Inhalt nicht mehr sauer ist; man stellt nun den Trichter auf eine Flasche, in welche, wenn das Filtrum getrocknet ist, das Aetherol abfliesst, wogegen das feste krystallinische Aetherin auf dem Papiere zurückbleibt und durch Pressen zwischen Löschpapier von dem anhängenden Aetherol befreit wird. Das Aetherol ist schwach gelblich, etwas dickflüssig und sieht wie Baumöl aus. Es hat einen eigenthümlichen, aromatischen, nicht ganz unangenehmen Geruch, der lange im Gefässe bleibt. Völlig wasserfrei leitet es die Elektricität nicht, aber durch einen geringen Wassergehalt wird es leitend. Spec. Gew. 0,924. Es siedet bei + 224° R., bei — 20° R. wird es dick wie Terpenthin und bei — 28° R. fest. Es ist in Alkohol und Aether löslich. Das Aetherin, aus der Auflösung in Alkohol umkrystallisirt, bildet lange, harte, spröde und farblose Prismen, es knirscht zwischen den Zähnen, ist ohne Geschmack und riecht erst, wenn es erwärmt wird, ähnlich wie das Aetherol. Spec. Gew. 0,980. Es schmilzt bei + 88° R., kommt bei + 208° R. ins Sieden und verflüchtigt sich unverändert. Es ist löslich in Alkohol, noch mehr in Aether. Beide Substanzen haben eine gleiche Zusammensetzung und enthalten auf jedes At. Kohlenstoff 2 At. Wasserstoff. Der oben angegebenen Verbindung mit Schwefelsäure zufolge erhalten sie die Formel: $C^4H^8 = 355,666$; ihr procentliches Verhältniss ist: 85,965 Kohlenstoff und 14,035 Wasserstoff. SERULLAS fand 85,5 Kohlenstoff und 13,3 Wasserstoff, die fehlenden 1,2 waren vielleicht noch anhängende Schwefelsäure.

Durch diese und andere Erfahrungen ist es demnach erwiesen, dass durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol aus demselben eine Kohlenwasserstoffverbindung gebildet wird, welche gegen Säuren sich wie eine Base verhält und auf der die Erzeugung des Aethers beruht, wenn das Gemisch aus Schwefelsäure und Alkohol der Destillation unterworfen wird. Statt der Schwefelsäure kann man auch sehr concentrirte Phosphorsäure, Arsensäure, anwenden. Alle geben einen von der angewandten Säure freien Aether; doch kann mit Vortheil nur die Schwefelsäure angewandt werden. Auch andere stark negativ-elektrische Körper, wie Zinnchlorid, Eisenchlorid, Antimonchlorid, Zinkchlorid und Fluorbor vermögen die Umbildung des Alkohols in Aether zu bewirken. Aus den von MITSCHERLICH über den Hergang bei der Aetherdestillation ange-

Digitized by Google

stellten Untersuchungen ergiebt sich, dass das aus Aether und Wasser bestehende überdestillirende Gemisch genau ein dem angewandten Weingeiste gleiches spec. Gewicht hat, dass also die Bestandtheile des Alkohols wieder erhalten sind und nichts davon zurückgehalten worden ist. Im Anfange zeigt zwar die überdestillirende Flüssigkeit ein etwas geringeres spec. Gewicht, was aber davon herkommt, dass die Schwefelsäure bei + 112° R., wo der Aetherbildungsprozess schon eintritt, etwas mehr Wasser zurückhalten kann, als ihr im Anfange beigemischt wurde und welches also von ihr zurückgehalten wird, wogegen der Aether übergeht. MITSCHERLICH erhielt aus 100 Th. wasserfreien Weingeistes 65 Th. Aether, 17 Th. Wasser und 18 Th. Alkohol, welche letztere Beimischung auf dem schnellen Fortgange der Operation beruht, so dass davon mehr erhalten wird, wenn sie rasch, und weniger, wenn sie langsam betrieben wird. Auf 65 Th. Aether sollten der Rechnung nach 15,4 Th. Wasser erhalten worden sein, was mit den wirklich erhaltenen 17 sehr gut übereinstimmt. Verdünnt man die Säure vorher etwa mit ⅔ ihres Gewichts Wasser, so geht zuerst ein verdünnter Alkohol über, der aber nach und nach ein spec. Gew. von 0,798 erreicht, wobei das, was diesem vorangeht, im Anfange noch keinen Aether enthält, dessen Menge sich aber hierauf im Verhältnisse der Verminderung des spec Gewichts vermehrt. Wird Schwefelsäure mit Alkohol im Ueberschusse vermischt, so destillirt unveränderter Alkohol über, bis der Kochpunkt der Flüssigkeit auf + 100° R. gestiegen ist, bei welchem Aether anfängt überzudestilliren, von dem die grösste Menge zwischen 112 bis 120° R. erhalten wird. Bei + 128° R. beginnt Entwickelung von schwefliger Säure, aber es destillirt noch immer Aether in abnehmender Menge bis zu + 160° R.

Das bei der Bildung des Aethers aus dem Alkohol entstandene Wasser geht, wie wir gesehen haben, zugleich mit dem Aether über, es kann also hier nicht eine Verwandschaft der Schwefelsäure zum Wasser als die Ursache der Aetherbildung angenommen werden. Auch geht, wenn eine sehr verdünnte Säure angewandt worden, zuerst ein verdünnter Weingeist über; es destillirt in einem weit grösseren Verhältnisse Wasser als Weingeist über; dieser also und nicht das Wasser wird von der Schwefelsäure zurückgehalten, und in dem Verhältnisse, in welchem nach und nach das spec. Gew. des übergehenden Alkohols geringer, in welchem er also weniger wasserhaltig wird, vermehrt sich auch die Menge des erzeugten Aethers. Aber auch die Menge des selbst wasserfreien Weingeistes muss nicht zu gross sein, weil dann die Schwefelsäure, in einer grossen Masse Weingeist vertheilt und hierdurch in ihrer Wirksamkeit geschwächt, nicht umbildend auf die Elemente des Alkohols einwirken kann, dieser also aus dem bei niedrigeren Temperaturgraden kochenden Gemische unzersetzt überdestillirt. Die Umbildung des Alkohols in Aether und Wasser wird von MITSCHERLICH und BERZELIUS einer unbekannten Kraft, der katalytischen Kraft, zugeschrieben. Mit dem Namen katalytische Kraft, Katalyse, wird von BERZELIUS diejenige unbekannte Kraft bezeichnet, vermöge welcher ein Körper einen andern umzugestalten vermag blos dadurch, dass er da ist, sich gleichsam neben ihm befindet, ohne eine chemische Verwandschaft auf ihn auszuüben, wobei er selbst unverändert bleibt. Auf dieser Kraft beruht z. B. die Verwandlung der Stärke in Zucker durch die Schwefelsäure, weil hier eine chemische Einwirkung der Schwefelsäure auf die Stärke, oder vielmehr eine hervorgebrachte chemische Verbindung, gar nicht nachweisbar ist. Es ist indessen ersichtlich, dass der Name Katalyse nur eine Bezeichnung für eine gewisse Klasse von Erscheinungen, nicht aber eine Erklärung über den Hergang der Sache ist; und dass wir zu derselben eben nur dann unsere Zuflucht nehmen dürfen, wenn eine Sacherklärung für jetzt unmöglich ist. Dieses möchte aber hinsichts des

Digitized by Google

Aetherbildungsprozesses nicht so entschieden der Fall sein, dieser vielmehr sich auf die allgemeinen Grundsätze der elektro-chemischen Theorie zurückführen lassen.

Nach den Grundsätzen der elektro-chemischen Theorie strebt ein negativ-elektrischer Körper dahin, sich mit einem positiv-elektrischen zu verbinden, und je mächtiger, je vorwaltender das negativ-elektrische Verhalten des ersteren Körpers hervortritt, um so mehr wird der mit ihm in chemische Berührung kommende Körper genöthigt, das positiv-elektrische Glied der neuen chemischen Verbindung zu werden, selbst wenn er im Allgemeinen mehr zu einem negativ-elektrischen Verhalten geneigt sein sollte. So wird z. B. der beim Reiben mit Wolle negativ-elektrische Schwefel, wenn er dem stärker negativ-elektrischen Sauerstoffe entgegentritt, genöthigt, positiv-elektrisch zu werden, so dass er in den verschiedenen chemischen Verbindungen des Schwefels mit dem Sauerstoffe den positiven Bestandtheil ausmacht, wogegen derselbe Schwefel, wenn er sich mit dem Wasserstoffe oder den Metallen verbindet, Schwefelwasserstoff oder Schwefelmetalle bildet, der negative Bestandtheil ist. Dasselbe Verhalten zeigen die zusammengesetzten Substanzen, und dieselben Metalloxyde, wie Bleioxyd, Antimonoxyd, Silberoxyd, Kupferoxyd u. s. w., welche gegen Säuren entschiedene Basen sind, werden mit stärkeren Basen, wie den Alkalien und alkalischen Erden, in Verbindung gebracht zu Säuren. Das elektrische und chemische Verhalten eines Körpers wird also sehr oft durch die Beschaffenheit des ihm entgegentretenden Körpers bestimmt; ob ein zusammengesetzter Körper sich wie eine Base oder wie eine Säure verhalten soll, hängt davon ab, ob derjenige zusammengesetzte Körper, mit dem er eine chemische Verbindung eingeht, eine stärkere Säure oder eine stärkere Base als er selbst ist. Bei den organischen Substanzen, die meistentheils sehr leicht Umbildungen und Zersetzungen unterworfen sind, werden diese durch starke chemische Agentien sehr häufig hervorgebracht und auf die chemische Beschaffenheit der neuen Gebilde muss die chemische Beschaffenheit der einwirkenden Substanz wesentlichen Einfluss haben. So wird der Weingeist durch die Alkalien in Essigsäure, Ameisensäure und eine harzige, den Säuren nahestehende Materie umgebildet (s. Tinctura kalina), mit welchen sich die Alkalien zu verbinden streben. Sind es dagegen mächtige Säuren, welche auf den Alkohol einwirken, so muss das Bestreben dieser Agentien dahin gerichtet sein, den Alkohol in eine basische Substanz umzubilden, um mit dieser sich chemisch vereinigen zu können, und dass dieses wirklich geschieht, haben die oben angeführten vielfachen Untersuchungen bis zur völligen Evidenz dargethan, auch sind hierüber alle Chemiker einerlei Meinung. Ueber die chemische Constitution dieser basischen Substanz sind aber die Meinungen lange getheilt gewesen und sind es wohl zum Theil noch jetzt, ob dieselbe nämlich eine dem ölbildenden Gase analoge Kohlenwasserstoffverbindung, die in allen ihren Verbindungen mit Sauerstoffsäuren 1 At. Wasser aufnehmen muss, $C^4H^6 + \dot{H}$, oder ob sie das Oxyd einer andern Kohlenwasserstoffverbindung, $C^4H^{10} + O$, sei. Die erstere Ansicht ist von Dumas und Boullay d. J. aufgestellt und lange lebhaft vertheidigt worden, die letztere rührt von Berzelius her und ist jetzt fast allgemein angenommen worden. Nach der ersteren Ansicht besitzt der basische Kohlenwasserstoff die Fähigkeit, mit Wasser Hydrate zu bilden, von denen das erste mit 1 At. Wasser, $C^4H^6 + \dot{H}$, den Aether, das zweite mit 2 At. Wasser, $C^4H^6 + 2\dot{H}$, den Alkohol darstellt, er kann auch mit den Salzbildern Verbindungen eingehen, in welchen er unverändert enthalten ist, wie mit dem Chlor, $C^4H^6 + 2Cl$. Nach Liebig muss jedoch diese letztere Verbindung als $C^4H^6Cl + ClH$ bezeichnet werden, d. h. als eine Verbindung

Digitized by Google

eines mittelst einer Alkohollösung von Aetzkali abscheidbaren, ausnehmend flüchtigen Körpers mit Chlorwasserstoffsäure, wovon weiter unten ausführlicher die Rede sein wird. Die zweite Ansicht erscheint einfacher und natürlicher, dass nämlich die Zusammensetzung jener organischen Base sich zu der der unorganischen Base verhalte wie die Zusammensetzung der organischen Säuren zu der der unorganischen, d. h. dass sie das Oxyd eines aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Radicals, von Liebig Aethyl genannt, sei, und dass die Formel durch $C^4H^{10} + O$ ausgedrückt werden müsse. Dieses Oxyd, Aethyloxyd, der Aether nämlich, äussert freilich eben so wenig, wie der Kohlenwasserstoff, C^4H^8, basische Reactionen, indessen besitzt es doch das Vermögen, mit Sauerstoffsäuren sowohl neutrale als saure Verbindungen zu bilden und mit den Wasserstoffsäuren der Salzbildner seinen Sauerstoff gegen den Salzbildner auszutauschen, ganz so wie ein unorganisches Oxyd, wiewohl das Spiel der Verwandschaften hier nicht so rasch und unmittelbar vor sich geht, wie bei den mit weit stärkeren Verwandschaften begabten unorganischen Körpern. Bei der ersteren Ansicht ist die grosse Analogie mit den Verbindungen des Ammoniaks, die schon Dumas und Boullay hervorgehoben haben, nicht zu verkennen. Sowie Ammoniak, N^2H^6, wenn es sich mit Sauerstoffsäuren zu Salzen verbinden soll, durch Aufnahme der Bestandtheile von 1 At. Wasser, H^2O, zu Ammoniumoxyd, N^2H^8O, werden muss, so muss C^4H^8 zu $C^4H^{10}O$ werden. H. Rose hat gezeigt, dass trocknes Ammoniakgas, N^2H^6, sich mit wasserfreier Schwefelsäure, $\ddot{S}$, unter starker Erhitzung zu einem weissen pulverigen Körper vereinigt, welcher, wenn er mit Ammoniak vollkommen gesättigt ist, sich an der Luft nicht verändert. Er ist in Wasser auflöslich, erhält sich in dieser wässrigen Auflösung lange unverändert und kann daraus wieder in kleinen Nadeln krystallisirt erhalten werden, ohne Wasser aufzunehmen, oder sich in gewöhnliches schwefelsaures Ammoniumoxyd, $N^2H^8O\ddot{S}$, zu verwandeln. Eine entsprechende Verbindung ist die mit der Kohlensäure, $N^2H^6\ddot{C}$. Ein ganz ähnliches Verhalten hat Regnault (Annal. d. Pharm. 1838. XXV. S. 32) für die Kohlenwasserstoffverbindung, C^4H^8, nachgewiesen. Er leitete gleichfalls wasserleere Schwefelsäure und ölbildendes Gas zusammen und erhielt unter grosser Temperaturerhöhung eine weisse krystallinische Materie, welche bei + 64° R. schmilzt und beim Erkalten aufs Neue zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Hierbei bildet sich kein anderes Nebenproduct, auch nicht wasserhaltige Schwefelsäure; es entsteht einfach eine Verbindung des ölbildenden Gases mit wasserfreier Säure, nämlich $C^4H^8 + 2\ddot{S}$. Das ölbildende Gas, oder vielmehr die demselben entsprechende Kohlenwasserstoffverbindung, verhält sich demnach ganz wie das Ammoniak; das wasserleere schwefelsaure Ammoniak, $N^2H^6\ddot{S}$, wird in Wasser aufgelöst nach einiger Zeit zu schwefelsaurem Ammoniumoxyd, $N^2H^8O\ddot{S}$, welchem die aufgenommenen H^2O nicht mehr entzogen werden können; der wasserleere saure schwefelsaure Kohlenwasserstoff, $C^4H^8 + 2\ddot{S}$, giebt mit Wasser, worin er sich leicht auflöst, eine stark saure Flüssigkeit, nimmt aber zugleich 1 At. Wasser auf, wird zu Isäthionsäure, $C^4H^{10}O + 2\ddot{S}$, wovon weiter unten, und kann nun nicht mehr ohne Zersetzung abgedampft werden, wogegen die wasserleere Verbindung in der Hitze geschmolzen werden konnte und ihre Salze, die isäthionsauren Salze, geben ihr Atom Wasser bei keiner Temperatur mehr ab. Dass die dem Ammoniak entsprechende Kohlenwasserstoffverbindung, C^4H^8, im isolirten Zustande dargestellt und als flüssiger Körper Aetherin, als fester aber Aetherol genannt werde, findet sich bereits oben angegeben. Mögen

Digitized by Google

wir nun aber der Analogie mit dem Ammoniak und dem Ammoniumoxyd den Vorzug geben, so können wir doch den Aether nicht als das Hydrat des Kohlenwasserstoffs, als $C^4H^8 + \dot{H}$, bezeichnen, so wenig wie wir für das Ammoniumoxyd, N^2H^8O, die Formel $N^2H^6 + \dot{H}$, wählen können, und es fällt dann diese Ansicht im Wesentlichen mit derjenigen zusammen, welcher BERZELIUS und LIEBIG den Vorzug geben, dass nämlich der Aether das Oxyd eines noch nicht dargestellten Radicals, C^4H^{10}, welches den Namen Aethyl erhalten hat, sei und daher als Aethyloxyd mit $C^4H^{10}O$ bezeichnet werden müsse, denn ganz dieselbe Formel wird nach der zweiten Ansicht nothwendig.

Durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol wird, wie aus dem Bisherigen sich unbezweifelt ergiebt, ein mit basischen Eigenschaften begabter Körper gebildet, welcher, obgleich an und für sich flüchtig, durch die chemische Verwandschaft der bei weitem minder flüchtigen Schwefelsäure zurückgehalten wird. Sowie die Ammoniaksalze, welche eine nicht flüchtige Säure enthalten, durch Hitze zersetzt werden, indem die flüchtige Base davongeht, ebenso beruht das Ueberdestilliren des Aethers aus einem Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol auf einer durch die Hitze bewirkten Zersetzung des schwefelsauren Aethyloxydes, welches letztere, der Aether nämlich, im ungebundenen Zustande zwar schon bei + 28° R. ins Kochen kommt und überdestillirt, mit der Schwefelsäure verbunden aber eine Temperatur von fast 120° R. erfordert, um durch diese hohe Temperatur der Säure entrissen und verflüchtigt zu werden. Befindet sich die Säure in dem Gemisch nicht in dem erforderlichen überwiegenden Verhältnisse gegen den Alkohol, so vermag sie nicht auf diesen zersetzend einzuwirken und ihn in eine Substanz mit basischen Eigenschaften umzubilden; wird aber durch Abdestilliren die Menge des Weingeistes vermindert, wobei zugleich der Siedepunkt des Gemisches steigt, so tritt nun, sobald das gehörige Verhältniss und mit diesem der erforderliche Siedepunkt erreicht ist, die Aetherdestillation ein und dauert unverändert fort, so lange die Bedingungen nicht geändert werden. Wird die Destillation plötzlich in einer Zeit unterbrochen, wo die Mischung bei dem erforderlichen Temperaturgrade noch mehr Aether ausgegeben haben würde, also jene schwefelsaure Verbindung fertig gebildet enthalten musste, so wird doch, wenn nach dem Erkalten die Mischung durch Wasser verdünnt worden, bei einer erneuerten Destillation jetzt nicht Aether sondern Weingeist überdestilliren, weil die mit Wasser verdünnte Säure den basischen Körper nur mit geschwächten Verwandschaftskräften bindet, so dass dieser, durch die einwirkende Wärme getrieben, durch Aufnahme von Wasser zu Aetherhydrat, d. h. zu Weingeist, wird und als solcher bei einer Temperatur überdestillirt, welche niedriger ist als die, welche der um Vieles flüchtigere Aether erforderte. Je mehr aber die Säure in Folge der Destillation wieder an Concentration gewinnt, desto mehr nimmt ihre chemische Verwandschaft zu dem basischen Körper zu, so dass ihr dieser nur durch eine bis zu einem gewissen Grade gesteigerte Hitze entzogen werden kann, was jedoch niemals vollständig gelingt; je concentrirter die Säure wird, desto fester hält sie die Base chemisch gebunden, bis endlich die Temperatur so hoch steigt, dass die Säure mit der Base zusammen als neutrale Verbindung überdestillirt, wobei die Base aber zum Theil schon eine Zersetzung erlitten, nämlich Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, wie diese Wasser constituiren, verloren hat, so dass das neutrale Destillat $C^4H^8\ddot{S} + C^4H^{10}O\ddot{S}$ ist. Die Schwefelsäure ist hier als zum Theil durch eine Kohlenwasserstoffverbindung neutralisirt, welche, wie REGNAULT'S Versuche gelehrt haben, auch sich unmittelbar mit wasserleerer Schwefelsäure vereinigen, aber nicht durch Aufnahme von Wasser in Aether

Digitized by Google

übergehen kann, wogegen der andere Theil der Schwefelsäure mit dem Aethyloxyde zu einer gleichfalls neutralen Substanz vereinigt ist. Da nun das Aethyloxyd, der Aether, durch Aufnahme von Wasser zu Weingeist, jene Kohlenwasserstoffverbindung aber nicht unter gleichen Bedingungen zu Aether wird, so ist zwar der Weingeist das Hydrat des Aethers, $C^4H^{10}O + \dot{H}$, nicht aber der Aether das Hydrat der Kohlenwasserstoffverbindung, des ölbildenden Gases; der Aether ist nicht $C^4H^8 + \dot{H}$, sondern $C^4H^{10}O$, oder nach dem spec. Gew. des Aethergases $2(C^2H^5)O$. Addirt man nämlich die spec. Gew. von 4 Vol. Kohlengas 3,3712, 10 Vol. Wasserstoffgas, 0,6880, und 4 Vol. Sauerstoffgas, 1,1026, zusammen, so erhält man 5,1618. Das spec. Gew. des Aethergases ist aber nur halb so gross, nämlich 2,5809; das Aethergas besteht also aus 2 Vol. Kohlengas, 5 Vol. Wasserstoffgas und ½ Vol. Sauerstoffgas, zu 4 Vol. Aethergas condensirt. Wird die Destillation des Gemisches noch weiter fortgeführt und leitet man die übergehenden Dämpfe in ein stark abgekühltes Gefäss, so verdichten sich dieselben neben Aether und Wasser zu einer öligen Flüssigkeit, welche neben dem bereits erörterten schwefelsauren Aetherol einen an Wasserstoff ärmeren Körper zu enthalten scheint, denn mit Kalkmilch umdestillirt giebt sie das sogenannte Weinöl, *Oleum vini*. Dasselbe hat den Geruch des Aetherols, ein spec. Gew. von 0,914 bei + 8,4° R.; es lässt sich unverändert überdestilliren, wird von Wasser gar nicht, von Alkohol etwas, von Aether aber leicht gelöst, und besteht nach Liebig aus 87,72 Kohlenstoff und 11,60 Wasserstoff, enthält also weniger Wasserstoff als das ölbildende Gas (14 Proc.) und scheint der Formel C^4H^6 zu entsprechen, aus welcher sich 89,09 Kohlenstoff und 10,91 Wasserstoff berechnen. Gleichzeitig aber mit den sich verdichtenden Dämpfen geht ölbildendes Gas in grosser Menge über, und wenn die Temperatur bis auf 160° R. gestiegen ist, so wird der Alkohol hauptsächlich in ölbildendes Gas und Wasser zersetzt, wobei die Schwefelsäure, welche bei niedrigeren Temperaturgraden durch die flüchtige Base, mit der sie sich in chemischer Verbindung befand, mit hinübergeführt wurde, jetzt dieser Base beraubt zurückbleibt. Vermehrt man gleich anfangs die Menge der Schwefelsäure, so dass man zu 4 Th. derselben 1 Th. Alkohol zumischt, so bekommt man zwar beim Beginne der Destillation auch etwas Aether und Weinöl, bald aber steigt der Siedepunkt des Gemisches bis auf 160° R. und hiermit beginnt eine lebhafte Entwickelung des ölbildenden Gases mit geringeren Mengen von Aether und Weinöl gemischt. Im Anfange der Destillation wird also das durch Einwirkung der Schwefelsäure aus dem Alkohol gebildete basische Aethyloxyd durch die Wärme von der Säure getrennt und destillirt unzersetzt als Aether über; wird dann das Verhältniss der Säure mehr überwiegend, und ihr Bestreben, die Base zurückzuhalten, eben dadurch stärker, so nimmt die Base bei dem jetzt höheren Siedepunkte des Gemisches die Säure mit hinüber und das Destillat besteht aus der oben erwähnten neutralen Verbindung; steigt endlich das Verhältniss der Säure zu der Base noch mehr, wird die letztere von der ersteren mit noch stärkeren Verwandschaftskräften zurückgehalten, so wird endlich durch den hohen Temperaturgrad, bei dem jetzt erst die Mischung siedet, die salzartige Verbindung wieder aufgehoben und die Base in Gasform verflüchtigt, so dass dieselbe als Kohlenwasserstoffgas entweicht. Diese Erfolge sind hiernach denen ganz gleich, welche die Wärme auch bei andern chemischen Verbindungen hervorbringt, so dass sich die Theorie der Aetherbildung auf die überhaupt für chemische Prozesse gültigen Gesetze zurückführen lässt. Zwar kann sich das von der Säure abgeschiedene Aethyloxyd nicht mehr mit der Säure, wenigstens nicht ohne theilweise Zersetzung, vereinigen, indessen ist es ja auch von vielen andern Körpern

Digitized by Google

bekannt, dass sie nur *in statu nascenti* sich mit einander verbinden können und aus dieser Verbindung ausgeschieden sich direct nicht mehr vereinigen lassen. Zu den angegebenen Producten von der fortgesetzten Destillation gesellen sich nun noch andere Zersetzungserscheinungen; es bildet sich eine schwarze kohlige Substanz, wodurch die Mischung dunkel, am Ende schwarz und dick wird und die durch Wasser ausgefällt werden kann, wobei die Säure wieder farblos wird. Diese kohlige Substanz wirkt desoxydirend auf die Schwefelsäure, so dass Schwefligsäuregas und Kohlensäuregas sich entwickeln und am Ende sogar Schwefel sublimirt.

Durch die Verbindungen jenes mit basischen Eigenschaften begabten Körpers, des Aethyloxydes nach Berzelius und Liebig, mit Sauerstoffsäuren entstehen nicht neue eigenthümliche Säuren, sondern, wie gewöhnlich, wenn sich Basen mit Säuren verbinden, Salze. Die sauren Verbindungen jener flüchtigen Base mit überschüssiger Säure, die bisher sogenannten Weinsäuren, Aethersäuren, sind also wirkliche saure Salze, die, wenn das basische Wasser von dem zweiten Atom Säure durch eine unorganische Base, wie Kali, Natron, Baryterden u. s. w., ausgetrieben und ersetzt wird, zu wirklichen Doppelsalzen werden. Die neutralen Verbindungen, die nicht mit allen Säuren erhalten werden können, behalten meistentheils bei gewöhnlicher Temperatur eine flüssige Consistenz, haben einen ätherartigen Geruch und einen süsslichen, brennenden Aethergeschmack, wie Essigäther, Ameisenäther; einige davon krystallisiren, wie die Verbindungen des Aethers mit Talgsäure und Margarinsäure, sind aber in Geruch und Geschmack den übrigen ähnlich. Sie sind in Wasser wenig, in Weingeist und Aether dagegen leicht löslich. Will man das Aethyloxyd durch ein Alkali von der Säure abscheiden, so ist dazu eine längere Einwirkung nöthig und es nimmt dann *in statu nascenti* Wasser auf, so dass man, wie bereits erwähnt, nicht Aether, sondern Alkohol erhält.

Zu den wichtigsten Verbindungen des Aethyloxydes mit Säuren gehört die mit überschüssiger Schwefelsäure, die sogenannte Schwefelweinsäure, Weinschwefelsäure, Aetherschwefelsäure, $C^4H^{10}O\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$, welche sich, wie oben erwähnt, bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol bildet. Wird das basische Wasser des zweiten Atoms der Schwefelsäure durch eine andere Base ersetzt, so entstehen Doppelsalze, sogenannte ätherschwefelsaure Salze. Sie sind sowohl in Wasser wie in Alkohol löslich; die meisten haben einen perlmutterartigen Fettglanz und fühlen sich fettig an. Bei der trocknen Destillation werden sie zersetzt, geben schwefelsäurehaltiges Weinöl, schweflige Säure, Kohlensäure, Wasser, ölbildendes Gas, und hinterlassen die unorganische Base mit Schwefelsäure verbunden und mit Kohle gemengt zurück. In der Luft lassen sie sich entzünden und brennen. Wird ihre wässrige Lösung gekocht, so werden sie sehr langsam zersetzt; es destilliren Wasser und Alkohol über und in der Flüssigkeit bildet sich ein zweifach schwefelsaures Salz. Werden die trocknen Salze mit Schwefelsäure, die ⅓ Wasser enthält, destillirt, so erhält man ein Gemenge von Aether mit mehr oder weniger Weingeist, je nachdem man die Säuremenge mehr oder weniger gut getroffen hat. Destillirt man sie in Vermischung mit Salzen, deren Säure mit dem Aethyloxyd flüchtige Verbindungen bilden kann, so gehen diese über und es bleibt ein neutrales schwefelsaures Salz zurück. Viele dieser Doppelsalze enthalten Krystallwasser, welches ihnen dadurch vollständig entzogen werden kann, dass man sie hinreichend lange im luftleeren Raume über Schwefelsäure oder über frisch geschmolzenes Chlorcalcium stehen lässt. Eine grosse Anzahl dieser Doppelsalze ist von Marchand (Poggend. Annal. 1837. XXXXI. S. 595) dargestellt und untersucht worden. Das Kalidoppel-

Digitized by Google

salz, schwefelsaures Aethyloxyd-Kali, $\dot{K}\ddot{\ddot{S}} + C^4H^{10}O\ddot{\ddot{S}}$, krystallisirt ohne Wasser. Schwefelsaures Aethyloxyd-Natron, $\dot{Na}\ddot{\ddot{S}} + C^4H^{10}O\ddot{\ddot{S}} + 2\dot{H}$, enthält 2 At. Wasser. Schwefelsaures Aethyloxyd-Ammoniak, $N^2H^8O\ddot{\ddot{S}} + C^4H^{10}O\ddot{\ddot{S}}$. Schwefelsaure Aethyloxyd-Baryterde, $\dot{Ba}\ddot{\ddot{S}} + C^4H^{10}O\ddot{\ddot{S}} + 2\dot{H}$ u. s. w.

Der sogenannten Aetherschwefelsäure ähnliche Verbindungen hat MAGNUS (POGGEND. Annal. 1833. XXVII. S. 367) durch ein etwas abgeändertes Verfahren erhalten und diese Verbindungen Aethionsäure und Isäthionsäure genannt; deren wahre Natur aber noch nicht genau gekannt ist, daher diese Benennungen bis dahin beibehalten werden müssen. Werden Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in wasserfreien Alkohol, der in einem Gemenge von Schnee und Kochsalz künstlich abgekühlt wird, so langsam hineingeleitet, dass keine Erhitzung eintritt, so verwandelt sich der Alkohol in ein gelbliches öliges Liquidum. Ist zu viel Schwefelsäure hinzugekommen, so krystallisirt diese heraus; man mischt dann noch ein wenig Alkohol hinzu und schüttelt um, bis sich die Säure wieder aufgelöst hat. Hierbei verwandeln sich $^3/_4$ der Schwefelsäure in eine Aethersäure von andern Eigenschaften als die vorhergehende, und $^1/_4$ in eine Verbindung von 1 At. Schwefelsäure mit 3 At. Wasser. Diese neue Säure ist die Aethionsäure (von Aether, und θεῖον, Schwefel). Wird die obige Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so erwärmt sie sich nicht mehr, und durch Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt entsteht ein nicht krystallisirbares Barytsalz, welches in trockner Form in Alkohol nicht löslich ist, durch welche Eigenschaften es sich von der schwefelsauren Aethyloxyd-Baryterde, die krystallisirbar und in Alkohol löslich ist, unterscheidet. Bei der trocknen Destillation giebt das neue Barytsalz kein Weinöl, aber viel brenzlich riechende Schwefelsäure. Uebrigens haben beide Salze eine völlig gleiche Zusammensetzung, sind isomerisch, so dass die Abweichung in den Eigenschaften nicht in einem verschiedenen Verhältnisse der Bestandtheile gesucht werden kann. Wird in dem neuen Salze die Baryterde genau durch Schwefelsäure ausgefällt, so bekommt man eine saure Flüssigkeit, die in der Siedhitze zersetzt wird; es entsteht neben freier Schwefelsäure eine neue Aethersäure, die mit den beiden vorhergehenden ganz gleiche procentische Zusammensetzung und gleiches Atomgewicht hat und die daher von MAGNUS Isäthionsäure (von ἴσος, gleich) genannt worden ist. Wird äthionsaurer Baryt gekocht, so entsteht unter Fällung von schwefelsaurem Baryt isäthionsaurer Baryt. LIEBIG betrachtet die Isäthionsäure als eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit einer durch Zersetzung des Aethers oder Alkohols entstandenen organischen Substanz, als $C^4H^8O\ddot{\ddot{S}} + \dot{H}$, welche Formel alle Atome des wasserfreien zweifach schwefelsauren Aethyloxyds, $C^4H^{10}O + 2\ddot{\ddot{S}}$, enthält. LIEBIG nennt demnach die isäthionsauren Salze ätherunterschwefelsaure Salze, weil dieselben, wenn sie mit Salzsäure versetzt werden, eine Menge schwefliger Säure entwickeln, was bei den ätherschwefelsauren Salzen nicht eintrifft. BERZELIUS führt hingegen an, dass ätherunterschwefelsaures Kali und Baryt nach LIEBIG, $\dot{K} + C^4H^8O\ddot{\ddot{S}} + \dot{H}$ und $\dot{Ba} + C^4H^8O\ddot{\ddot{S}} + \dot{H}$, in einer Temperatur von $+280^0$ R. kein Wasser abgeben, was doch geschehen müsste, wenn das Wasser als solches darin enthalten wäre. Da es übrigens durch das Verhalten der Salze, wie es LIEBIG gefunden, nicht nur höchst wahrscheinlich, sondern beinahe ganz gewiss wird, dass die neue Säure Unterschwefelsäure enthält, so sieht BERZELIUS als die einfachste Vorstellung von der Zusammensetzung dieser Säure die an, dass man sich 1 At. Sauerstoff von den 2 At. Schwefelsäure, $2\ddot{\ddot{S}}$, auf das Aethyl-

Digitized by Google

oxyd, $C^4H^{10}O$, übertragen denkt, so dass dadurch 1 At. Unterschwefelsäure, $\dddot{S}$, entsteht, und das Aethyloxyd in Aethylsuperoxyd, $C^4H^{10}O^2$, übergeht. Diese Ansicht erkläre, warum Alkalien keinen Alkohol oder Aether abscheiden und warum aus den Salzen bei einer Temperatur, die sonst aus Salzen chemisch gebundenes Wasser auszutreiben pflegt, kein Wasser abgeschieden wird. BERZELIUS nennt dieser Ansicht zufolge die Isäthionsäure Aethylsuperoxyd-Unterschwefelsäure, $C^4H^{10}O^2\dddot{S}$. Atomgewicht und Sättigungscapacität sind gleich denen des zweifach schwefelsauren Aethyloxydes, $C^4H^{10}O + 2\ddot{S}$. Das mit der Unterschwefelsäure verbundene Aethylsuperoxyd vermindert die Sättigungscapacität nicht, denn die neue Säure neutralisirt ganz dieselbe Menge Basis, welche die Unterschwefelsäure für sich sättigen würde. Die isäthionsauren Salze sind also nach BERZELIUS äthylsuperoxyd-unterschwefelsaure Salze, und z. B. das Kalisalz $\dot{K}C^4H^{10}O^2\dddot{S}$, das Barytsalz $\dot{B}aC^4H^{10}O^2\dddot{S}$ u. s. w. Es leuchtet ein, dass das Verhältniss der Bestandtheile völlig dasselbe und nur die Anordnung der Atome eine verschiedene ist, denn die Anzahl der Atome sind in $\dot{B}a\ddot{S} + C^4H^{10}O\ddot{S}$, in $\dot{B}a + C^4H^8O\dddot{S} + \dot{H}$, wie in $\dot{B}aC^4H^{10}O^2\dddot{S}$ völlig gleich.

Noch eine andere Säure, die Althionsäure, ist nach REGNAULT in dem Barytsalze enthalten, welches man erhält, wenn man das Gemisch aus Alkohol und Schwefelsäure während der Destillation bei + 136° R., wo das ölbildende Gas anfängt entwickelt zu werden, erkalten lässt, mit kohlensaurer Baryterde neutralisirt und filtrirt. Das Salz krystallisirt nach REGNAULT ganz anders als die schwefelsaure Aethyloxyd-Baryterde, hat aber mit dieser eine ganz gleiche procentische Zusammensetzung und enthält gleichfalls 2 At. Krystallwasser. Etwas Näheres ist hierüber nicht bekannt.

Dass die Bildung des Aethers aus dem Alkohol nicht eine ausschliessliche Eigenschaft der Schwefelsäure sei, sondern auch durch andere starke Säuren, wie Phosphorsäure, Arsensäure, bewirkt werden könne, ist bereits oben angeführt worden. Den schwachen vegetabilischen Säuren mangelt jedoch mehr oder weniger diese Eigenschaft, so dass, wenn salzartige Verbindungen des Aethyloxydes mit diesen schwächeren Säuren dargestellt werden sollen, die Mitwirkung der mächtigen Schwefelsäure nöthig wird. Da aber Aether auch ohne Schwefelsäure gebildet werden kann, da ferner in den durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol entstandenen Aether weder Schwefel noch Schwefelsäure eingeht, so ist die bisher gebräuchliche Benennung Schwefeläther, *Aether sulphuricus*, eine unrichtige und daher wissenschaftlich auch nicht mehr gebrauchte. Der Aether ist von vollkommen gleicher Beschaffenheit, mag derselbe durch Destillation des Alkohols mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder Arsensäure gebildet worden sein, denn diese feuerbeständigen oder erst bei starker Hitze flüchtigen Säuren bleiben zurück, wenn der Aether durch die Wärme von der Säure abgeschieden wird, wie z. B. die Phosphorsäure das Ammoniak fahren lässt, wenn phosphorsaures Ammoniak erhitzt wird. Schwefeläther, Phosphoräther, Arsenäther sind demnach unrichtige Benennungen, da sie alle nur eine und dieselbe Substanz bezeichnen, und um so mehr zu vermeiden, als wir eine grosse Menge salzartiger Verbindungen des Aethers, des Aethyloxydes, mit Säuren kennen und es hier also nöthig wird, durch Hinzufügung des Namens der Säure die chemische Beschaffenheit der Aethyloxydverbindung anzudeuten, so dass wir unter Essigäther, Ameisenäther, Oxaläther, Citronenäther u. s. w., wirkliche neutrale Verbindungen des Aethyloxydes mit der Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Citronensäure u. s. w., verstehen.

Digitized by Google

Der Aether ist eine vollkommen klare und farblose Flüssigkeit, dünnflüssig, von einem eigenthümlichen, starken, durchdringenden Geruche und einem scharfen, brennenden, süsslichen, hintennach kühlenden Geschmacke. Er reagirt weder sauer noch alkalisch, ist ein Nichtleiter der Elektricität und hat ein starkes Lichtbrechungsvermögen. Spec. Gew. bei + 20° C. = 16° R. = 0,74654 und bei 12,5° C. = 10° R. = 0,7240. Das von der Pharmakopöe verlangte spec. Gew. von 0,725 zeigt demnach an, dass zum medicinischen und pharmaceutischen Gebrauche ein beinahe weingeist- und wasserfreier Aether verlangt wird. Der Aether gehört zu den flüchtigen Flüssigkeiten; er siedet bei dem gewöhnlichen Luftdrucke bei + 35° C. = 28° R. In Folge dieser Flüssigkeit verdunstet der Aether sehr schnell und erzeugt durch diese Verdunstung starke Kälte. Wird der Aether bis — 31° C. = 24,8° R. abgekühlt, so fängt er an in weissen glänzenden Blättern zu krystallisiren, und bei — 44° C. = 35,2° R. bildet er eine krystallisirte, weisse, feste Masse; indessen soll ein von Wasser und Alkohol vollkommen befreiter Aether erst bei einer viel niedrigeren Temperatur erstarren. Der Aether ist leicht entzündlich und seiner grossen Flüchtigkeit wegen wird der Dunst schon in weiter Entfernung durch einen brennenden Körper entzündet, daher man denn den Aether nie in der Nähe eines brennenden Lichtes aus einem Gefässe in das andere giessen muss, oder, wenn dieses nicht vermieden werden kann, wenigstens in möglichst weiter Entfernung; schon mehrmals sind Unglücksfälle durch Vernachlässigung dieser Vorsicht veranlasst worden. Auch durch den elektrischen Funken wird der Aether entzündet. Er verbrennt mit einer leuchtenden, russenden Flamme und ohne Rückstand; ist Sauerstoff in hinreichender Menge vorhanden, so wird er, ohne Russ abzusetzen, gänzlich in Kohlensäure und Wasser verwandelt. Bei einer Temperatur von ungefähr + 150° C. = 120° R., im Davy'schen Glühlämpchen, erleidet der Aether eine andere Art von Verbrennung, wobei sich nicht Kohlensäure und Wasser, sondern zusammengesetztere Producte, brenzlich riechende saure Dämpfe von Ameisensäure entwickeln. Derselbe Geruch verbreitet sich, wenn man Aether auf einen bis 150—160° C. = 120—128° R. erhitzten Ziegelstein tropft, wobei man im Dunkeln eine blaue nicht leuchtende Flamme aufsteigen sieht. Selbst wenn Aether im Dunkeln auf Wasser getropft wird, welches eben zu kochen aufgehört hat, tritt dieselbe Erscheinung ein, wiewohl in geringerem Grade. Durch Zutritt der Luft wird der Aether nach und nach verändert und unter Absorption von Sauerstoff allmählig in Essigsäure und Wasser umgewandelt, weshalb es nöthig ist, den Aether in völlig angefüllten und fest verschlossenen Gefässen an einem kühlen Orte aufzubewahren. Diese Umwandlung geht bei höherer Temperatur schneller vor sich, so dass sich schon beim Kochen des Aethers an der Luft Essigsäure erzeugt, deren Gegenwart aber nicht sogleich zu bemerken ist, weil sie sich mit dem unzersetzten Aether zu Essigäther verbindet; erst wenn diese Veränderung weiter vorgeschritten ist, fängt der Aether an, saure Reaction zu zeigen. Durch diesen Umstand wird es schwierig, den Aether absolut frei von Essigäther zu erhalten. Der Aether löst Schwefel leicht und schon in der Kälte auf; die Auflösung ist farblos und riecht und schmeckt nach Schwefelwasserstoff, beim Abdampfen lässt sie den Schwefel in Nadeln angeschossen zurück; an der Luft wird sie sauer. Phosphor wird noch etwas leichter vom Aether aufgelöst, welcher bis 2⅔ Procent seines Gewichts davon aufnimmt. Die Auflösung ist farblos, leuchtet im Dunkeln, wird in der Luft sauer und lässt beim Vermischen sowohl mit Wasser als mit Alkohol Phosphor fallen; wird sie bis zur Hälfte abdestillirt und langsam erkalten gelassen, so schiesst der Phosphor in Krystallen an. Chlorgas wird von Aether absorbirt und dieser in Chloräther verwandelt. Brom wird mit grosser Begierde von

Digitized by Google

Aether aufgelöst; lässt man die gelbrothe Auflösung einige Tage stehen, so verliert sie die Farbe und enthält Bromäther und Bromwasserstoffsäure. Jod wird von Aether mit rothbrauner Farbe aufgelöst; in der Auflösung bildet sich allmählig Jodwasserstoffsäure. Schwefelsäure in geringer Menge vereinigt sich nicht mit dem Aether, aber zu gleichen Theilen mit einander vermischt, verbinden sie sich, wobei sich das Gemisch schwärzt. Aether und Salpetersäure zersetzen sich in der Wärme, unter Bildung von Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure. Wird Aether mit Salzsäuregas gesättigt und destillirt, so erhält man Chlorwasserstoffäther. Die Alkalien wirken wenig auf den Aether ein; wenn sie aber gleichzeitig mit der Luft, besonders bei etwas erhöhter Temperatur, mit ihm in Berührung sind, so veranlassen sie eine schleunige Bildung von Essigsäure, mit der sich das Alkali verbindet. Mit trocknem Aetzkali in einem verschlossenen Gefässe behandelt, nimmt der Aether einen unangenehmen Geruch an und es löst sich etwas Kali auf. Ammoniakgas wird von Aether in Menge aufgenommen. Leicht oxydirbare Metalle, wie Blei, Zink, Eisen, Zinn, oxydiren sich bei langem Aufbewahren in Aether allmählig und es bilden sich essigsaure Salze. Kalium und Natrium oxydiren sich langsam unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Der Aether löst mehrere Salze, wie Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Goldchlorid, und von organischen Substanzen vorzüglich fette und flüchtige Oele, verschiedene, aber nicht alle Harze, einige Pflanzenbasen, Caoutchouc, auf.

Von Wasser wird der Aether in einer gewissen Menge aufgelöst; 9 Th. Wasser lösen 1 Th. Aether auf. Umgekehrt löst auch der Aether $^1/_{36}$ seines Gewichts Wasser auf, so dass ein mit Wasser geschüttelter Aether Wasser enthält, wovon er durch Destillation mit Chlorcalcium befreit werden kann. Mit Alkohol lässt sich der Aether in allen Verhältnissen vermischen. Diese Gemische haben den Geruch und Geschmack des Aethers und die Gegenwart des Alkohols lässt sich nur durch das grössere specifische Gewicht und den höheren Siedepunkt entdecken. Die Verbindung von Aether mit Alkohol wird durch Wasser getrennt, welches den Alkohol aufnimmt und wobei der Aether sich auf die Oberfläche der Flüssigkeit begiebt; betrug aber der Aether nicht mehr als $^1/_8$ des Gemisches, so kann Wasser nichts abscheiden, weil dazu so viel Wasser erforderlich ist, dass sich der Aether in demselben auflöst, dessen Lösungsvermögen durch den eingemischten Alkohol erhöht ist.

Der Aether besteht nach den Analysen von DUMAS und BOULLAY d. J. aus 65,05 Kohlenstoff, 13,85 Wasserstoff und 21,24 Sauerstoff. Dies Verhältniss entspricht der Formel C^5H^5O = 468,147, denn die Rechnung hieraus ergiebt: 65,31 Kohlenstoff, 13,33 Wasserstoff und 21,36 Sauerstoff. Der Aether zeigt zwar keine alkalische Reaction auf Pflanzenfarben, aber entschieden basische Eigenschaften bei seinen Verbindungen mit Säuren, die er vollkommen neutralisirt und mit denen er wirkliche chemische salzartige Verbindungen darstellt, die mit flüchtigen Säuren flüchtig, wie Essigäther, Salpeteräther, mit krystallisirbaren Säuren bisweilen selbst krystallisirbar, wie Schleimsäureäther, Talg- und Margarinsäureäther sind.

Ein reiner Aether darf das Lackmuspapier nicht röthen, nicht nach schwefliger Säure riechen, auch sonst keinen fremden Nebengeruch besitzen. Einen solchen erhält man, wenn die zur Bereitung des Aethers angewandte Schwefelsäure selenhaltig war, wodurch der Aether einen rettig- oder lauchartigen Geruch erhält, der selbst durch Rectification über Kohlenpulver nicht wegzubringen ist. Bringt Barytauflösung in dem Aether einen Niederschlag hervor, der durch zugetröpfelte Salpetersäure wieder aufgelöst wird, so war schweflige Säure, wird der Niederschlag nicht zum Verschwinden gebracht, so war Schwe-

Digitized by Google

felsäure vorhanden. Enthält der Aether Weinöl, so bleibt dieses, wenn man den Aether in einem Uhrgläschen an der Luft verdunsten lässt, zurück. Er muss sich nur in zehn Theilen Wasser auflösen, oder auch mit einem gleichen Volumen Wasser geschüttelt darf das seinige nicht bedeutend vermindert werden, sonst enthält er Alkohol oder Wasser, welches letztere sich noch dadurch zu erkennen giebt, dass das in den Aether hineingeschüttete kohlensaure Kali zerfliesst, wogegen es in einem guten Aether trocken bleiben muss.

Der Essigäther, die Essignaphtha, wurde zuerst vom Grafen Lauragais bereitet, der sein Verfahren 1759 bekannt machte, welches darin bestand, dass er eine Mischung aus gleichen Theilen aus gereinigtem Grünspan destillirter concentrirter Essigsäure und Alkohol der Destillation unterwarf.

Voigt gab 1784 eine vortheilhaftere Art an, den Essigäther zu bereiten, nach welcher 8 Th. trocknes essigsaures Kali mit einem Gemische aus 3 Th. Schwefelsäure und 6 Th. Alkohol in einer Retorte übergossen und der Destillation unterworfen werden. Scheele erklärte 1782, dass die Bildung der Essignaphtha ohne Anwendung einer Mineralsäure, vorzüglich der Schwefelsäure, nicht gelinge. Hermbstädt und Remler stellten jedoch blos aus Essigsäure und Alkohol Essignaphtha dar. 1784 wandte Fiedler das essigsaure Bleioxyd, worauf bereits Scheele hingedeutet hatte, zur Bereitung der Essignaphtha an. Bucholz pflichtete 1805 der Behauptung Scheele's bei, dass nach seinen Versuchen auf keine Weise durch Destillation reiner concentrirter Essigsäure und Alkohols Essigäther erhalten werden könne. Schulze erhielt 1806 dasselbe Ergebniss, wobei er aber zugleich fand, dass die geringste Spur Schwefelsäure die Aetherbildung begünstige. Auch Lichtenberg konnte um dieselbe Zeit aus Essigsäure und Alkohol keinen Essigäther erhalten. Indessen bildet sich bei wiederholter Destillation einer Mischung von Essigsäure und Weingeist nach und nach etwas Essigäther, aber immer sehr wenig, während ein kleiner Zusatz von Schwefelsäure die Essigätherbildung sehr merklich befördert.

Nach Vorschrift unserer Pharmakopöe sollen 20 Unzen essigsaures Natron vollkommen ausgetrocknet, und ihres ganzen Wassergehalts beraubt werden, wovon dann 12 Unzen trocknes Salz zurückbleiben sollen. 100 Th. des krystallisirten essigsauren Natrons enthalten 60,5 Th. trocknes Salz, hiernach müssen also 20 Th. des krystallisirten Salzes 12,1 Th. trocknes Salz geben, wie es die Pharmakopöe verlangt. Dieses Salz soll mit einer Mischung von 14 Unzen Schwefelsäure und 13 Unzen alkoholisirten Weingeist übergossen und destillirt werden. 1 Aeq. wasserleeres essigsaures Natron wiegt 1034 und erfordert zur Zersetzung 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat = 613,5; verdoppeln wir dieses letztere, damit auch hier, wie bei *Acidum hydrochloratum*, sich zweifach schwefelsaures Natron bilden könne, so erfordern 1034 wasserleeres essigsaures Natron 1227 Schwefelsäurehydrat, oder 12 Th. des ersteren 14,2 Th. der letzteren, also die von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Verhältnisse, wobei das zweite Aeq. Schwefelsäure hinreichende Einwirkung auf den Alkohol äussere, und seine Umbildung in Aether und Wasser bewirken kann. Auch hier bringt man die Mischung möglichst bald ins Kochen, und hört mit Destilliren auf, wenn nicht Aether mehr übergeht.

Die überdestillirte Flüssigkeit ist ein Gemisch aus Essigäther, Weingeist, Wasser, und gewöhnlich aus freier Essigsäure, oder schwefliger Säure, oder Schwefelsäure; man schüttet daher, wenn es nöthig sein sollte, das Destillat wieder zurück, um die Stoffe durch eine nochmalige Destillation sich inniger verbinden zu lassen. Das jetzt erhaltene Destillat versetzt man mit einer Auflösung des essigsauren Kali's (aus Kali und destillirtem Essig eben bereitet), bis sich der Aether abscheidet, und rectificirt es bei gelinder Wärme über gebrannte

Digitized by Google

Magnesia. Der Rückstand von der Destillation ist schwefelsaures Natron mit freier Schwefelsäure und Essigsäure.

Mit Nutzen kann man sich auch des Bleizuckers bedienen zur Bereitung des Essigäthers. Es werden hierzu 16 Th. trocknes essigsaures Bleioxyd in eine Retorte gegeben und mit einer Mischung aus 9 Th. Alkohol und 6 Th. Schwefelsäure übergossen und wie vorhin destillirt. Sollte das Destillat nicht die gehörige Menge Aether ausscheiden lassen bei der Vermischung mit essigsaurem Kali, so giesst man es auch hier zurück und verfährt übrigens wie vorhin. Die Abwaschwasser werden auch hier der Destillation unterworfen, da sie viel Aether aufgelöst enthalten.

Der Essigäther bildet eine vollkommen klare, farblose, sehr leichtflüssige Flüssigkeit, welche sich durch einen eigenthümlichen, sehr durchdringenden, höchst erquickenden Geruch (einigermassen dem der concentrirten Essigsäure ähnlich) und angenehmen Geschmack auszeichnet. Spec. Gew. ist 0,885 bis 0,890. Er ist ziemlich flüchtig, verdunstet ohne Rückstand zu hinterlassen, und kommt bei dem gewöhnlichen Luftdrucke bei 73,75° C. = 59° R. zum Sieden. Bei dem Verdunsten bringt er eine starke Kälte hervor. Er brennt unter Entwickelung eines angenehmen Geruchs nach Essigsäure, mit einer blaugelben Flamme, welche Russ absetzt, und hinterlässt dann einen säuerlichen Rückstand. Er lässt sich ohne Veränderung aufbewahren. In 7 Theilen Wasser löst er sich auf, und mit dem Alkohol verbindet er sich in allen Verhältnissen. Mit Salpetersäure destillirt liefert er Salpeteräther und Essigsäure. Gegen ätherische Oele, Harze u. s. w. verhält er sich wie der Aether. Durch die ätzenden und kohlensauren Alkalien wird er zerlegt, essigsaure Salze werden gebildet und aus der Retorte geht Alkohol über. Die Alkalien enthalten nämlich Hydratwasser, welches gleichsam die Rolle der Säure übernimmt, daher aber auch einer wirklichen Säure, der Essigsäure, weichen muss, welche der stärkern Base, dem Alkali, folgt, indem sie die schwächere Base, den Aether, verlässt. Dieser verbindet sich mit dem aus dem Alkali ausgeschiedenen Hydratwasser, und es entsteht wieder Alkohol; denn dieser wurde, wie wir gesehen haben, gerade dadurch in Aether umgebildet, dass ihm Sauerstoff und Wasser genau in demjenigen Verhältnisse, in welchem sie Wasser bilden, entzogen wurden. Der Essigäther ist $C^4H^5O + C^4H^3O^3$, oder $C^4H^5O + \dot{A}c = 1111{,}333$, d. h. aus 1 At. Aether und 1 At. Essigäther zusammengesetzt, und besteht hiernach in 100 Th. aus 55,02 Kohlenstoff, 8,98 Wasserstoff und 36,00 Sauerstoff, oder aus 42,12 Aether und 57,88 Essigsäure.

Ein guter Essigäther muss weder sulphurisch noch nach Aether riechen, welches dann der Fall sein kann, wenn man zu wenig von dem essigsauren Salze angewandt hätte. Er muss Lackmuspapier nicht röthen, auch selbst in langer Zeit nicht sauer werden. In weniger als 7 Theilen Wasser muss er nicht aufgelöst, oder mit einem gleichen Volum Wasser geschüttelt, das seinige nicht bedeutend vermindert werden. Wassergehalt wird durch das Zerfliessen des hineingeschütteten kohlensauren Kali's angezeigt. An der Luft muss er schnell verdunsten, ohne Rückstand zu hinterlassen. Angezündet muss der Essigäther ohne Rückstand verbrennen, wobei er höchstens einen geringen Anflug von Kohle erzeugen darf. Hierbei verbrennt aber zuerst der verbrennlichere Theil der Verbindung, der Aether, daher findet man denn auch, dass der Essigäther, der einige Zeit gebrannt hat, jetzt stark sauer reagirt.

Mit Wasser und essigsaurem Baryt versetzt darf der Essigäther nicht getrübt werden, sonst enthält er schweflige Säure oder Schwefelsäure, was durch zugetröpfelte Salpetersäure entschieden wird. Wenn ein mit salzsauren Salzen

Digitized by Google

verunreinigtes essigsaures Salz angewandt worden sein sollte, so kann der Aether auch Salzsäure enthalten, worauf mit salpetersaurer Silberauflösung geprüft wird. Bei der Bereitung des Aethers aus dem Bleizucker wäre bei unreinlicher Verfahrungsweise eine Beimischung dieses schädlichen Metalles möglich, welches sich durch die dunkle Farbe, die dem Essigäther durch Schwefelwasserstoff ertheilt wird, verräth.

Ausser dieser neutralen Verbindung zwischen Aether und Essigäther giebt es noch eine basische, jedoch ohne basische Reaction, welche auf 3 At. Aether 1 At. Essigsäure enthält. Diese Verbindung ist von Döbereiner entdeckt, von Liebig aber ihrer Zusammensetzung nach untersucht worden. Sie wurde von Döbereiner Sauerstoffäther, von Liebig Acetal genannt. Nach Döbereiner's erster Bereitungsmethode werden 46 Th. wasserfreier Weingeist mit 123 Th. Schwefelsäure und 133 Th. Braunsteinpulver in einer geräumigen Retorte gemischt; in den Hals der Retorte wird eine lange Glasröhre befestigt, die mit Eis oder kaltem Wasser abgekühlt wird und die Destillationsproducte in eine ebenfalls abgekühlte Vorlage führt. Die Retorte wird durch eine Spirituslampe sehr gelind erwärmt, bis die Masse in Bewegung geräth, worauf man die Lampe wegnimmt; denn die Masse erhitzt sich nun selbst und geräth einige Minuten lang in heftiges Kochen, während die Destillationsproducte in Menge durch die Röhre strömen, die deshalb stark abgekühlt werden muss. Nach wenigen Minuten ist die Operation beendigt. Die Vorlage enthält zwei Flüssigkeiten, von denen die eine grösstentheils Alkohol ist, aus welchem aber durch Wasser auch etwas von diesem basischem Aether ausgeschieden wird. Die schwerere Flüssigkeit ist das basische essigsaure Aethyloxyd, welches man abscheidet und noch einmal destillirt, wobei zuletzt schwarzwerdendes schwefelsäurehaltiges Weinöl zurückbleibt. Das rectificirte Product riecht wie ein Gemisch von Aether, Salpeteräther und Essigäther, ist auch wohl mit essigsaurem und ameisensaurem Aethyloxyd sehr verunreinigt. Später hat Döbereiner dieses Präparat durch Platinmohr darstellen gelehrt. Dasselbe ist farblos und dünnflüssig wie Aether, hat einen eigenen ätherartigen Geruch, ein spec. Gew. von 0,823 bei + 20° C. = 16° R., und siedet bei 95° C. = 76° R. Es ist in seinem 6- bis 7fachen Gewichte Wassers löslich und vermischt sich nach allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether. Mit Aetzkali und atmosphärischer Luft in Berührung saugt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in einen harzartigen Körper, der von Kali aufgelöst wird und dem aus Alkohol und Kali gebildeten Harze analog zu sein scheint. Durch Säuren wird das Harz daraus gefällt. Liebig fand das Acetal zusammengesetzt aus 59,71 Kohlenstoff, 11,58 Wasserstoff und 28,65 Sauerstoff. Aus der Formel: (3. C^4H^5O =) $C^{12}H^{15}O^3 + C^4H^3O^3$ = 2047,624, d. h. 3 At. Aether und 1 At. Essigsäure, erhält man durch Rechnung 59,72 Kohlenstoff, 10,97 Wasserstoff und 29,31 Sauerstoff.

An diese Aethyloxydverbindungen schliesst sich eine merkwürdige Classe von Verbindungen des Aethyloxydes mit zusammengesetzten Körpern an, in welchen der Sauerstoff durch Schwefel vertreten wird. Diese Classe von Verbindungen ist durch Zeise entdeckt worden. Wenn man 1 Th. geschmolzenes Aetzkali in 12 Th. Alkohol von 0,800 spec. Gew. oder in halb so viel wasserfreien Alkohols auflöst, dann allmählig Schwefelkohlenstoff hinzufügt, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt und hierauf die Flüssigkeit bis auf 0° abkühlt, so krystallisirt eine Substanz in farblosen Nadeln heraus, von der noch mehr erhalten wird, wenn man der Mutterlauge Wasser zufügt, die klare Flüssigkeit abgiesst und diese vorsichtig, im Anfange an der Luft und hierauf im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure abdunstet. Man bringt die krystallisirte Substanz in ein hohes und schmales Cylinderglas und giesst Schwefelsäure oder

Digitized by Google

Chlorwasserstoffsäure darauf, die vorher mit dem 4- oder 5fachen Volum Wassers verdünnt worden ist. In 2 bis 3 Minuten hat sich eine milchige Flüssigkeit gebildet, die man mit dem 4- bis 5fachen Volum Wasser mischt, welches man allmählig und ohne die Flüssigkeit zu bewegen hinzusetzt, damit die sich abscheidende Substanz am Boden des Gefässes sich ansammeln könne. Man setzt hierauf das 50- bis 60fache Volum Wasser hinzu, um die überschüssig zugesetzte Säure zu verdünnen und zu entfernen, wäscht die am Boden abgeschiedene Substanz zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser, ohne die Flüssigkeit viel zu bewegen, und giesst das Wasser vorsichtig ab. Die rückständige Substanz sah ZEISE als eine neue Säure an und nannte sie Xanthogensäure (von ξάνθος, gelb), weil sie mit Kupferoxydul eine Verbindung von schön gelber Farbe bildet. Die an eine unorganische Base gebundene wasserleere Säure fand ZEISE zusammengesetzt aus 34,930 Kohlenstoff, 4,508 Wasserstoff, 7,454 Sauerstoff und 56,44 Schwefel. Aus der Formel $C^6H^5OS^4 = 1425{,}612$ berechnen sich 32,169 Kohlenstoff, 4,837 Wasserstoff, 7,044 Sauerstoff und 56,440 Schwefel. Die flüssige Verbindung enthält noch 1 At. Wasser, $\dot{H}$. BERZELIUS bezeichnet diese letzte als $(C^4H^5O + CS^2) + (\dot{H}CS^2)$, d. h. als eine Verbindung von Schwefelkohlenstoff-Aethyloxyd mit Schwefelkohlenstoff-Wasser, welches letztere durch Basen ersetzt werden kann. Die Bildung dieser Substanz erklärt sich folgendermassen: das in Alkohol aufgelöste Aetzkali vereinigt sich mit 1 At. Schwefelkohlenstoff (Kohlensulfid) $CS^2 = \overset{''}{C}$, welches der Kohlensäure, $\overset{\cdot\cdot}{C}$, analog hier als Säure auftritt, zu einem Salze, dem Kali Sulfocarbonat, $\dot{K}\overset{''}{C}$; gleichzeitig wirkt aber auch das überschüssige Kohlensulfid auf die Elemente des Alkohols $C^4H^6O^2 = C^4H^5O + \dot{H}$, zersetzend ein, um sich mit dem basischen Aethyloxyde verbinden zu können, und es entsteht dadurch Aethyloxyd-Sulfocarbonat, $C^4H^5O\overset{''}{C}$, welches sich mit dem Kalisulfocarbonat zu einem den ätherschwefelsauren Salzen analogen Doppelsalze, $\dot{K}\overset{''}{C} + C^4H^5O\overset{''}{C}$, vereinigt. Dieses Doppelsalz ist es, welches bei der angegebenen Darstellungsweise in ungefärbten glänzenden Krystallen ausscheidet und dem durch die damit in Berührung gebrachte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure das Kali entzogen wird, in dessen Stelle 1 At. basisches Wasser eintritt. Die hierdurch gebildete Substanz, ZEISE's Xanthogensäure, wird dem Obigen entsprechend von BERZELIUS Aethyloxyd-Bisulfocarbonat, $C^4H^5O\overset{''}{C} + \dot{H}\overset{''}{C}$, genannt, hat ein Atomgewicht von 1538,165, und besteht aus 30,44 Aethyloxyd, 62,25 Kohlensulfid und 7,31 Wasser. Dasselbe ist flüssig, von ölartiger Consistenz, farblos, schwerer als Wasser, riecht stark und eigenthümlich, schmeckt anfänglich scharf und sauer, dann adstringirend und bitter. Es röthet anfangs das Lackmuspapier und bleicht es hierauf. Es ist sehr entzündlich und verbrennt unter Verbreitung eines starken Geruchs nach schwefliger Säure. Es lässt sich nicht unzersetzt überdestilliren und es gehen Schwefelkohlenstoff und Alkohol über. In Berührung mit der Luft wird es gleichfalls zersetzt, eben so wenn es unter lufthaltigem Wasser aufbewahrt wird. In Wasser ist es unlöslich. Es treibt die Kohlensäure aus ihrer Verbindung mit Alkalien und den alkalischen Erden aus, verbindet sich mit diesen Basen und bildet eigenthümliche Salze, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Die Salze aber, die es mit den Metalloxyden bildet, sind meistens unlöslich. Die auflöslichen Salze besitzen einen kühlenden und pikanten Geschmack

Digitized by Google

mit einem Nachgeschmacke von Schwefel. An der Luft erhitzt entzünden sich diese Salze und brennen mit Funkensprühen. $\dot{Na}\,\overset{''}{C} + C^4H^5O\,\overset{''}{C}$; $N^2H^3O\,\overset{''}{C} + C^4H^5O\,\overset{''}{C}$; $\dot{Ba}\,\overset{''}{C} + C^4H^5O\,\overset{''}{C}$ u. s. w.

Eine andere hierher gehörige Verbindung ist das Schwefeläthyl, C^4H^5S, in welchem der Sauerstoff des Aethyloxydes, C^4H^5O, durch Schwefel ersetzt ist. Diese Verbindung ist von Döbereiner zuerst als Schwefelwasserstoffäther dargestellt und dann von Löwig näher untersucht worden. Es kann auf mehrfache Weise erhalten werden. Man vermischt wasserfreien Weingeist mit Salzsäure und löst Schwefeleisen darin auf. Das Metall wird auf Kosten des Alkohols oxydirt, wobei der Schwefel sich theils mit Wasserstoff, theils mit dem neu gebildeten Aethyl verbindet. Der Schwefelwasserstoff geht in Gasform weg, die letztere Verbindung aber bleibt in der Lösung und wird daraus durch Wasser gefällt. Am leichtesten und reichsten wird das Schwefeläthyl erhalten, wenn man schwefelsaures Aethyloxyd-Kali (ätherschwefelsaures Kali) in einem Destillationsgefässe mit Schwefelkalium, KS, oder Schwefelbaryum, BaS, erhitzt. Hierbei vertauscht das Aethyloxyd seinen Sauerstoff gegen den Schwefel der Schwefelmetalle, die zu Oxyden werden. Alles Wasser muss hierbei vermieden werden, weil dieses sonst vorzugsweise zersetzt wird und zur Bildung von Schwefelwasserstoffgas Veranlassung giebt. Das Destillat wird mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium rectificirt. Das Schwefeläthyl ist eine farblose, leichtflüssige Flüssigkeit von durchdringendem, höchst unangenehmem Geruche nach Stinkasand, der aber zugleich auch etwas ätherartig ist. Sein Geschmack ist süsslich. Es reagirt nicht auf Pflanzenfarben, wird wenig von Wasser gelöst, welches jedoch Geruch und Geschmack davon annimmt, mischt sich in allen Verhältnissen mit Aether und Alkohol, verändert sich nicht an der Luft, ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Flamme und dem Geruche nach schwefliger Säure; durch Aetzkaliflüssigkeit wird es selbst beim Kochen nicht zersetzt. Bei der trocknen Destillation über trocknes Kalihydrat wird aber ein Theil davon zersetzt und mit dem unzersetzten geht Alkohol über, während in dem Hydrate sich Schwefelkalium bildet. Es wirkt nicht auf Quecksilberoxyd, bringt aber in aufgelöstem essigsauren Bleioxyde einen gelben Niederschlag hervor. Das Schwefeläthyl ist C^4H^5S = 569,345, und besteht aus 53,705 Kohlenstoff, 10,960 Wasserstoff und 35,335 Schwefel.

Das Schwefeläthyl kann sich mit Schwefelwasserstoff verbinden, und diese von Zeise entdeckte Verbindung wurde von ihm als eine Wasserstoffsäure, deren Radical $C^4H^5S^2$ sei, d. h. als $(C^4H^5S^2)$ H betrachtet und Mercaptan genannt, weil sie mit grosser Energie auf Quecksilberoxyd einwirkt, *mercurium captans*. Sie wird durch Destillation von fein zerriebener krystallisirter schwefelsaurer Aethyloxyd-Kalkerde mit einer Auflösung von Schwefelwasserstoffschwefelbaryum erhalten, wobei besonders anfangs Schwefelwasserstoffgas entweicht. Das Destillat muss noch anderweitig gereinigt werden. Im reinen Zustande bildet diese Verbindung eine farblose ätherartige Flüssigkeit von zwiebelartigem Geruche und Geschmacke, von 0,835 spec. Gew. bei + 21° C. = 16,8° R., die weder für sich noch im aufgelösten Zustande saure oder alkalische Reaction zeigt. Sie lässt sich schon von Weitem entzünden, und verbrennt mit blauer Flamme und dem Geruche nach schwefliger Säure. Erstarrt nicht bei — 22° C. = 17,6° R. und kocht nach Liebig bei + 36,25° C. = 29° R. Ist in Wasser etwas löslich, so dass dieses Geruch und Geschmack davon annimmt. In Alkohol ist sie leicht löslich und lässt sich mit Aether und wasserfreiem Alkohol in allen Verhältnissen vermischen. Sie besteht aus 1 At. Schwefeläthyl und 1 At. Schwefelwasserstoff,

Digitized by Google

wird von Berzelius Aethyl-Sulfhydrat genannt, erhält die Formel $C^4H^5S + HS = 782{,}96$, und besteht hiernach aus 39,051 Kohlenstoff, 9,563 Wasserstoff und 51,386 Schwefel. Zeise's Analyse hatte gegeben: 39,26 Kohlenstoff, 9,63 Wasserstoff und 51,11 Schwefel. Auch in dieser Verbindung kann der Wasserstoff aus dem Schwefelwasserstoffe durch Metalle verdrängt und ersetzt werden. Kalium und Natrium entwickeln daraus Wasserstoffgas und bilden Schwefelkalium, welches sich mit dem Schwefeläthyl zu einem farblosen Salze, dem Schwefeläthyl-Schwefelkalium, $KS + C^4H^5S$, vereinigt. Auf dieselbe Weise entsteht Schwefeläthyl-Schwefelnatrium, $NaS + C^4H^5S$. Kali und Natron aber und solche Sauerstoffbasen, welche durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt werden, bewirken keine Zersetzung, wogegen diejenigen Sauerstoffbasen, die durch Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle verwandelt werden, eine gegenseitige Zersetzung bewirken, indem Schwefelmetalle und Wasser entstehen. So wird z. B. Schwefeläthyl-Schwefelblei, $PbS + C^4H^5S$, als ein gelber, etwas krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn zu einer Alkohollösung von Aethylsulfidhydrat nach und nach eine Alkohollösung von essigsaurem Bleioxyde gemischt wird.

Bei der Entwickelung der Theorie der Aetherbildung ist der Aether als das Product von der elektro-chemischen Einwirkung der Schwefelsäure oder anderer mächtiger elektro-negativer Sauerstoffverbindungen auf den Alkohol dargestellt worden, wobei sich die Formel für den Aether C^4H^5O herausstellte, mag man denselben als das Oxyd eines für sich noch nicht dargestellten Radicals, des Aethyls, C^4H^5, als Aethyloxyd, oder als eine dem Ammoniak analoge Kohlenwasserstoffverbindung, C^4H^4, betrachten, welche für sich darstellbar, als Aetherol und Aetherin, auch mit Säuren Verbindungen eingehend, dennoch wirkliche Salze mit den Sauerstoffsäuren nicht anders bilden kann, als wenn sie, wie das Ammoniak, die Bestandtheile von 1 At. Wasser, H^1O, in ihre Constitution aufnimmt, so dass sie unter den hierzu günstigen Umständen von der Säure ihrer Flüchtigkeit wegen durch die Wärme als C^4H^5O abgeschieden wird. Es bleibt nur noch übrig, die Frage zu erörtern, auf welche Weise die sogenannten Wasserstoffsäuren auf den Alkohol einwirken, und hier ist es besonders die Chlorwasserstoffsäure, die Salzsäure, deren Verhalten gegen Alkohol genauer untersucht worden ist. Auch hier wird eine Aetherart gebildet, nämlich

der Chlorwasserstoffäther, Salzsäureäther, leichter Salzäther, von Berzelius Aethylchlorür genannt. Derselbe kann auf verschiedene Weise erhalten werden. Man destillirt gleiche Masstheile concentrirter Salzsäure und Alkohol, oder man sättigt Alkohol mit Salzsäuregas und destillirt, oder man vermischt 5 Th. concentrirte Schwefelsäure mit 5 Th. Alkohol und 12 Th. feinzerriebenem waseerfreien Kochsalze und destillirt, oder endlich man destillirt die wasserfreien Chloride von Zinn, Wismuth, Antimon, Arsen oder selbst von Eisen oder Zink mit Alkohol. Der gewonnene Aether ist sehr flüchtig und bei der Sommertemperatur der Luft gasförmig; starke Abkühlung des Destillats ist daher bei der Bereitung dieser Aetherart das Wesentlichste. Die Destillationsproducte werden aus der Retorte durch eine gebogene Röhre in eine tubulirte, zur Hälfte mit Wasser von $+ 20-25^0$ C. $= 16-20^0$ R. Temperatur gefüllte Flasche und aus dieser weiter durch eine gebogene Röhre in eine schmale cylindrische Flasche geleitet, die mit einem Gemische aus Kochsalz und Eis oder Schnee ganz umgeben sein kann und die an der Einmündung der Zuleitungsröhre nicht völlig dicht durch einen Kork verschlossen ist. Der Salzsäureäther geht mit Alkohol und freier Säure in die mittlere Flasche über, wo die beiden letzteren vom Wasser zurückgehalten werden, während der Aether in Gasgestalt durch das Wasser geht und sich erst in der abgekühlten Flasche condensirt.

Digitized by Google

Der Aether muss in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt und diese immer erst bis auf 0° abgekühlt werden, wenn sie geöffnet werden soll. Der Chlorwasserstoffäther ist farblos, hat einen starken, nicht unangenehmen, etwas süsslichen, zugleich knoblauchartigen Geschmack, riecht ätherartig, stark, durchdringend und etwas knoblauchartig. Spec. Gew. nach THENARD bei + 5° C. = 4° R. = 0,774. Er ist sehr flüchtig und kocht bei + 12,5° C. = 10° R. Aus einer feinen Oeffnung ausströmend und angezündet brennt er mit smaragdgrüner Flamme, ohne Russ und mit starkem Geruche nach Salzsäure. In grösserer Menge giebt er eine gelbgrüne russende Flamme. Durch eine dunkelglühende Porzellanröhre geleitet wird er, nach THENARD, in Chlorwasserstoffgas und ölbildendes Gas zersetzt, die zu gleichen Masstheilen erhalten werden. Wasser verschluckt sein gleiches Volum von diesem Aether in Gasform, die Auflösung hat einen starken süsslichen Aethergeschmack und reagirt weder mit Lackmus noch Silbersolution auf Salzsäure. Von Alkohol wird er in allen Verhältnissen aufgelöst und auch diese Auflösung fällt nicht sogleich die Silbersalze. Von den Alkalien, selbst von Ammoniak, wird dieser Aether langsam aber vollständig zersetzt, unter Bildung von Chlormetallen. Seine Zusammensetzung ist C^4H^5Cl = 840,800, und in 100 Th. besteht er aus 37,710 Kohlenstoff, 7,696 Wasserstoff und 54,594 Chlor. Seiner Constitution nach kann man ihn entweder mit BERZELIUS als Aethylchlorür betrachten, so dass 1 At. Sauerstoff aus dem Aethyloxyde durch 1 Doppelat. (wie gewöhnlich) Chlor ersetzt ist, oder als chlorwasserstoffsaures Aetherol, $C^4H^8 + ClH$, in welchem Falle selbst aber wieder diese Formel in die vorige übergeht, wenn wir die Analogie berücksichtigen, welche die Verbindungen des Ammoniaks mit den sogenannten Wasserstoffsäuren darbieten. Nehmen wir nämlich an, dass sich Ammoniak und Chlorwassertoffsäure nicht als solche mit einander verbinden, dass nicht $N^2H^6 + ClH$ entstehe, sondern dass der Wasserstoff aus der Säure an die Base übergehe, wodurch diese zu Ammonium wird, dass also N^2H^8Cl entstehe, so müssen wir Gleiches für die Kohlenwasserstoffverbindung annehmen, dass nämlich das Aetherol C^4H^8 zu Aethyl C^4H^{10} werde, welches letztere Chloräthyl (Aethylchlorür) bildet, wie aus dem Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure Chlorammonium gebildet wird.

Brom-, Jod-, Fluor- und Cyanwasserstoffsäure wirken auf den Alkohol ähnlich wie die Chlorwasserstoffsäure und erzeugen ähnliche Aetherarten.

Wenn nun schon die Verbindungen der sogenannten Salzbilder mit Wasserstoff, die Wasserstoffsäuren, zersetzend auf den Alkohol einwirken, so muss dieses noch im höheren Masse bei der Einwirkung der Salzbilder an und für sich auf den Alkohol der Fall sein, und auch bei diesen Untersuchungen ist wieder vorzugsweise das Chlor benutzt worden. Die Producte von der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol sind etwas verschieden, je nachdem der letztere in einem mehr oder weniger verdünnten Zustande oder wasserleer angewendet wird. Wenn man verdünnten Alkohol, z. B. 66procentigen, mit Chlorgas sättigt, und die Flüssigkeit hierauf mit der fünf- bis sechsfachen Menge Wassers vermischt und destillirt, so bekommt man als Destillationsproduct ein Gemisch von Alkohol, Aldehyd (s. *Acetum crudum* und *Acidum aceticum*), Aethylchlorür (Salzsäureäther) und Salzsäure. Wird concentrirterer Alkohol mit Chlor im Ueberschusse, oder, was dasselbe ist, mit Chlorwasserstoffsäure und Mangansuperoxyd behandelt, so entsteht eine ätherartige Flüssigkeit, die von ältern Chemikern schwerer Salzäther genannt worden ist, die aber eine Mischung von mehreren ätherartigen Flüssigkeiten ist, und hauptsächlich Essigäther, mit etwas Aethylchlorür und Chloral, dessen Beschreibung gleich folgen soll, enthält. Da dieser schwere Salzäther in Alkohol aufgelöst den officinellen *Spiritus muriatico-aethereus* darstellt, so ist es nöthig, denselben ausführlicher abzuhan-

Digitized by Google

deln. Nach ältern Vorschriften wurde er erhalten, wenn man 10 Th. Alkohol, 10 Th. Schwefelsäure, 13 Th. Kochsalz und 6 Th. sehr fein zerriebenes Mangansuperoxyd zusammen destillirte. Die Destillationsproducte wurden mit Wasser vermischt, welches den Aether fällte, der dann zuerst mit alkalischem und hierauf mit reinem Wasser gewaschen wurde. Nach Liebig's Vorschrift sättigt man Alkohol von 0,833 bei + 15° C. = 12° R. mit Chlor, vermischt die Flüssigkeit dann mit einem gleichen Volum Wasser und setzt Mangansuperoxyd zu, um mit der in der Flüssigkeit entstandenen Chlorwasserstoffsäure Chlor hervorzubringen, welches auf den noch nicht zersetzten Alkohol einwirkt. Man destillirt bei sehr gelinder Wärme und setzt, wenn ein Theil übergegangen ist, kaltes Wasser zu, weil das Mangansuperoxyd die Masse sonst leicht mit Explosion entzünden kann. Das zuerst Uebergehende enthält so viel Essigäther, dass dieser daraus mit Chlorcalcium abgeschieden werden kann. Darauf folgt der schwere Salzäther, und am Ende der Destillation setzen sich in dem Halse der Retorte Krystalle einer Verbindung aus 2 At. Kohlenstoff und 3 Doppelat. Chlor, Kohlensesquichlorür, C^2Cl^3, ab, die einen solchen progressiven Verlust an Wasserstoff in den neugebildeten Verbindungen andeuten, dass kein Wasserstoff mehr übrig ist. Der schwere Salzäther wird, wie vorhin angegeben, gewaschen. Es ist einleuchtend, dass es schwierig ist, diesen Körper zweimal von vollkommen gleicher Beschaffenheit hervorzubringen, daher denn auch die Angaben über das spec. Gew. desselben, seinen Siedepunkt u. s. w. von einander abweichen. Der nach Liebig's Methode bereitete bildet eine farblose, ölartige, ätherartig riechende Flüssigkeit von einem scharfen aromatischen Geschmacke. Spec. Gew. 1,227 bei + 18° C. = 14,4° R. Siedet erst bei + 112° C. = 89,6° R., doch erhöht sich sein Siedepunkt beständig. Ueber trocknes Aetzkali destillirt, wobei er sich erhitzt und ohne äussere Erwärmung übergeht, liefert er eine ätherartige Flüssigkeit von 1,074 spec. Gew. bei + 18° C. = 14,4° R. und 83,2° R. Siedepunkt, die aber nicht weiter untersucht worden ist.

Wird wasserfreier Alkohol einem Strome von Chlorgas ausgesetzt, so lange sich noch Salzsäuregas bildet, wozu gegen das Ende der Operation eine steigende Erhitzung nöthig ist, so bildet sich, neben einigen andern Producten, hauptsächlich eine ölartige flüchtige Flüssigkeit, die von Liebig entdeckt und von ihm Chloral, von Chlor und Alkohol, genannt worden ist. Dasselbe bildet eine ölartige, leichtflüssige Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem Geruche; es reizt die Augen zu Thränen, ist aber beinahe geschmacklos, fast wie Fett. Auf Papier macht es einen bald verschwindenden Fettfleck. Spec. Gew. bei + 18° C. = 14,4° R. = 1,502. Es kocht bei 94° C. = 75,2° R. und destillirt unverändert über. In Wasser löst es sich leicht und in Menge auf, besonders wenn das Wasser warm ist. Die Lösung riecht nach Chloral, hat keinen Geschmack, reagirt nicht sauer und wird nicht durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Das Chloral löst Schwefel, Phosphor, Brom und Jod auf. Dumas und Liebig fanden es zusammengesetzt aus 16,64 Kohlenstoff; 0,79 Wasserstoff; 11,00 Sauerstoff und 71,60 Chlor. Dies entspricht der Formel $C^4H^4O^2Cl^3$ = 1846,180, denn die Rechnung ergiebt: 16,561 Kohlenstoff; 0,676 Wasserstoff; 10,833 Sauerstoff und 71,930 Chlor. Sucht man die Bestandtheile dieser Formel auf eine wissenschaftliche Weise zusammenzustellen, so kann dies nach Berzelius auf zweierlei Weise geschehen. Man kann das Chloral als eine Verbindung von 2 At. Chlorkohlenoxyd mit dem Chlorid des Radicals der Ameisensäure, C^2H, Formyl genannt, als $2\dot{C}Cl + C^2HCl$, betrachten, in welchem Falle es die wissenschaftliche Benennung: Formylchlorid-Kohlenoxydchlorid erhalten würde. Aus dem Chlorkohlenoxyde, $\dot{C}Cl$, hatte man die Vorstellung entnommen, dass in der

Digitized by Google

organischen Natur der Sauerstoff einen Bestandtheil von solchen zusammengesetzten Körpern ausmachen könne, welche die Rolle von Radicalen spielen. Nach dieser Ansicht müsste der Körper $\ddot{C}$ etwas Anderes sein als 2 At. Kohlenoxyd, nämlich das Radical, welches durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff zu Oxalsäure wird und daher Oxatyl genannt werden müsste, entsprechend dem Benzoyl, dem angenommenen Radical der Benzoësäure, $C^{14}H^5O^2$, welches ebenfalls durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff zu Benzoësäure wird (s. Oleum Amygdalarum aethereum). Die Chlorverbindung würde das Chloroxatyl, $\ddot{C}Cl^2$, sein, entsprechend dem Chlorbenzoyl. In den unorganischen Zusammensetzungen könnte das Mangansuperoxyd, $\ddot{M}n$, als das Radical der Mangansäure, $\dddot{M}n$, betrachtet werden. Es giebt aber noch eine andere wissenschaftliche Auslegung, die viel grössere Wahrscheinlichkeit hat und nicht das Vorhandensein von Sauerstoff in Radicalen vorauszusetzen braucht. Es steht nämlich jetzt unbezweifelt fest, dass Chloride und Oxyde unter sich Verbindungen eingehen können. Wir kennen eine Verbindung von Chromchlorid mit Chromsäure, $CrCl^3 + 2\dddot{C}r$, und dass dies die richtige Bezeichnung dieser Chromverbindung sei, geht daraus hervor, dass das erste Glied darin, $CrCl^3$, von den Chlorverbindungen anderer Radicale ersetzt werden kann. Nach dieser Ansicht ist das bisher sogenannte Chlorkohlenoxyd, $\ddot{C}Cl^2$, kohlensaures Kohlensuperchlorid, $CCl^2 + \ddot{C}$, und das Chlorbenzoyl, $3\ddot{B}z$ ($C^{14}H^5O^2$) Cl ist benzoësaures Benzchlorid, $BzCl^3 + 2\ddot{B}z$ ($= C^{14}H^5Cl^3 + 2[C^{14}H^5O^3]$). Daraus geht nun aber wieder hervor, dass die richtigere Zusammensetzungsformel des Chlorals $= C^2H^1Cl + (CCl^2 + \ddot{C})$ ist, d. h. dass es aus 1 At. Formylchlorid und 1 At. kohlensaurem Kohlensuperchlorid besteht. Die Entstehung des Chlorals erklärt sich folgendermassen: aus 2 At. Alkohol, $C^4H^6O^2$. $2 = C^8H^{12}O^4$ und 4 Aeq. Chlor, Cl^4, entstehen 1 At. Essigäther $C^4H^5O + C^4H^3O^3 = C^8H^8O^4$ und 4 Aeq. Chlorwasserstoff, Cl^4H^4. Aus dem durch die erste Einwirkung des Chlors auf den Alkohol entstandenen Essigäther, $C^8H^8O^4$, werden durch neue hinzugeleitete 12 Aeq. Chlor, Cl^{12}, 2 Aeq. Chloral, $C^4H^2O^4Cl^6$, und 6 Aeq. Chlorwasserstoff, Cl^6H^6, gebildet. Da aber die Chlorwasserstoffsäure nicht sogleich entweicht, sondern zum Theil von der Flüssigkeit zurückgehalten wird, so übt diese Säure den oben erörterten Einfluss auf einen andern Theil des Alkohols aus, und es entsteht leichter Salzäther, von dem viel mit dem Salzsäuregas weggeht, von dem aber auch viel in der spirituösen Flüssigkeit zurückbleibt, so dass, wenn diese mit Wasser verdünnt wird, bevor die Reaction des Chlors beendigt ist, ein Gemisch von diesen drei ätherartigen Flüssigkeiten als schwerer Salzäther niederfällt. Nach ungleich lange fortgeschrittener Zersetzung, und nach ungleicher zur Fällung angewandter Menge Wassers, welches um so mehr Chloral auszieht, je mehr davon hinzukommt, muss der schwere Salzäther im spec. Gewichte, Siedepunkte und in seinen übrigen Eigenschaften ungleich ausfallen, wie dieses denn auch wirklich der Fall ist.

Brom und Jod wirken auf den Alkohol ähnlich wie das Chlor, und Bromal und Jodal sind dem Chloral analog zusammengesetzte Körper.

Von dem sogenannten schweren Salzäther, dessen chemische Beschaffenheit eben erörtert worden, ist wesentlich verschieden diejenige Flüssigkeit, welche Oel des ölbildenden Gases, Oel der holländischen Chemiker, genannt wird. Dieselbe wurde in der ersten Zeit der antiphlogistischen Chemie von den vier holländischen Chemikern Deimann, Troostwyck, Lauwerenburgh, und Vrolick entdeckt. Sie entsteht, wenn gleiche Volumen Chlorgas und reines ölbildendes Gas (Kohlenwasserstoffgas im Maximum) miteinander vermischt wer-

Digitized by Google

den; innerhalb weniger Augenblicke verdichten sie sich zu einer ölähnlichen Flüssigkeit. Die Darstellung derselben im völlig reinen Zustande bietet einige Schwierigkeiten dar, weil es kaum möglich ist, aus Alkohol und Schwefelsäure ein absolut reines ölbildendes Gas zu erhalten. Das ölbildende Gas wird hier aber gleichsam zu einem neuen Körper, welcher in mehrere chemische Verbindungen eingeht, so dass er zwar mit dem ölbildenden Gas, sowie mit dem Aetherol und Aetherin eine gleiche procentliche Zusammensetzung hat, aber dennoch vielleicht von beiden verschieden ist. BERZELIUS nennt daher diese Kohlenwasserstoffverbindung, die aus 2 Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Wasserstoff besteht, C^2H^2, Elayl, und die Verbindungen, welche entstehen, wenn das Elayl 1 Doppelat. Chlor, Brom oder Jod aufnimmt, Elaylchlorür, Elaylbromür, Elayljodür. Hier wird es jedoch genügen, die Eigenschaften des ersteren anzugeben.

Das Elaylchlorür bildet eine farblose Flüssigkeit von öliger Consistenz, eigenthümlichem ätherartigen Geruche und süsslichem aromatischen Geschmacke. Spec. Gew. nach LIEBIG bei + 18° C. = 14,4° R. = 1,247. Siedepunkt bei + 82,5° C. = 66° R. Es destillirt unverändert über, brennt mit grünlicher Flamme und dem Geruche nach Salzsäure. In Dampfform durch ein glühendes Rohr geleitet, wird es in ein Gemisch von Salzsäuregas, ölbildendem Gas, Wasserstoffgas und Kohle, die sich im Innern des Rohrs ansetzt, zersetzt. Von Wasser wird es beinahe nicht aufgenommen, von Alkohol und Aether aber leicht aufgelöst. Seine Bestandtheile sind nach einer Analyse von REGNAULT: 24,48 Kohlenstoff; 4,04 Wasserstoff und 71,28 Chlor, und nach der Formel C^2H^2Cl = 620,289, 24,65 Kohlenstoff; 4,03 Wasserstoff und 71,32 Chlor. Es ist schon früher erwähnt worden, dass diese Formel doppelt genommen nach LIEBIG als $C^4H^3Cl + HCl$ bezeichnet werden müsse, weil, wenn der Alkohollösung des Elaylchlorürs Kalihydrat zugesetzt wird, Chlorkalium und eine andere Chlorverbindung entsteht, welche flüchtig ist und abdestillirt werden kann. Dieser Erfolg beweist aber nur, dass das Elayl, $C^4H^4Cl^2$, leicht Wasserstoff verliert, indem das Kaliumoxyd, KO, Wasser, HO, und Chlorkalium, KCl, entstehen macht, so dass nun C^4H^3Cl übrig bleiben, d. h. dass nun eine Verbindung des Radicals der Essigsäure, des Acetyls, C^4H^3, mit Chlor verbunden, Acetylchlorid, entsteht. Wenn aber wirklich Salzsäure als solche in dem Elaylchlorür enthalten wäre, so müsste eine concentrirte Auflösung von Aetzkali in Wasser dieselbe Zersetzung bewirken, was aber nicht der Fall ist, denn die Alkalien allein zersetzen das Elaylchlorür nicht. Durch Kalium wird dasselbe aber nach DUMAS geradeauf in Chlor, welches mit dem Kalium Chlorkalium bildet, und in ölbildendes Gas zerlegt. LIEBIG jedoch giebt an, dass Kalium in der Kälte nur Wasserstoffgas entwickele, und dass Kalium sich mit Chlorkalium bekleide, dass beim Erwärmen aber ein Gemisch von Wasserstoffgas, ölbildendem Gas und Dämpfe von unzersetztem Elaylchlorür erhalten würden.

Bei Acidum pyro-lignosum ist als ein bei der trocknen Destillation des Holzes auftretendes Product der Holzspiritus aufgeführt und von demselben angegeben worden, dass er in seinem reinen Zustande als Holzalkohol sich im Allgemeinen seinem chemischen Verhalten nach an den Weinalkohol anreihe, und daher auch wie dieser bei der durch Wärme unterstützten Einwirkung concentrirter Säuren als Destillationsproducte eine eigenthümliche Aetherart, den Holzäther, und Wasser gebe. Ferner wurde dort angeführt, dass DUMAS und PELIGOT den reinen Holzalkohol als das zweite Hydrat einer dem ölbildenden Gase entsprechenden Kohlenwasserstoffverbindung, C^2H^2, welche sie Methylene (von μέθυ, Wein, und ὕλη, Stoff, und hier als solcher Holz) nennen, also als

Digitized by Google

$C^2H^2 + 2\dot{H}$ bezeichneten, analog der für den Weinalkohol angenommenen Bezeichnung $C^4H^4 + 2\dot{H}$. Alles, was nun in Rücksicht dieser letzteren Bezeichnungsweise angeführt worden ist, findet auch hinsichts der Bezeichnungsweise für den Holzalkohol seine volle Gültigkeit, so dass aus denselben Gründen, welche der Formel für den aus Weinalkohol dargestellten Aether, Aethyloxyd nach BERZELIUS, C^4H^5O, vor derjenigen $C^4H^4 + \dot{H}$ den Vorzug zuzugestehen nöthigten, auch dem aus Holzalkohol dargestellten Aether die Formel C^2H^3O, nicht aber $C^2H^2 + \dot{H}$, zugestanden werden muss. Wie dort bei dem Weinäther ein noch nicht für sich dargestelltes Radical C^4H^5, das Aethyl, angenommen wird, welches durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff zu einem mit basischen Eigenschaften begabten Oxyde, dem Aethyloxyde, Aether, wird, das mit den Säuren sich zu verbinden und dieselben zu neutralisiren vermag, so nimmt BERZELIUS auch bei dem Holzäther ein für sich noch nicht dargestelltes Radical C^2H^3 an, welches er, die obige Benennungsweise von DUMAS und PELIGOT beibehaltend, Methyl nennt. Dieses Methyl wird, wie das Aethyl, durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff zu einem oxydirten basischen Körper, dem Methyloxyd, Holzäther, welcher, wie der Weinäther, sich mit Säuren verbindet, und dieselben neutralisirt.

Holzäther, Methyloxyd, wird erhalten, wenn man 1 Th. wasserfreien Holzalkohol mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure vermischt und das Gemisch erhitzt. Dasselbe kommt bald ins Kochen, und es entwickelt sich dabei eine Gasart, die sich in der Vorlage nicht condensirt, und die, weil sie in Wasser löslich ist, über Quecksilber aufgefangen werden muss. Dieses Gas ist der Holzäther. Bei fortgesetzter Destillation wird die Säure allmählig gelb, braun und zuletzt schwarz, aber sie verdickt sich nicht und wird nicht schäumend, wie die mit Weinalkohol gemischte Säure. Wenn die Säure sich zu färben anfängt, entwickelt sich zugleich etwas Kohlensäure und Schwefligsäuregas, welche sich dem Holzäther beimischen, wovon er durch Aetzkali in Stücken befreit werden kann. Im reinen Zustande bildet der Holzäther ein farbloses Gas von ätherartigem Geruche, welches sich noch nicht bei — 16° C. = 12,8° R. condensiren lässt. Spec. Gew. 1,617. Es brennt mit blauer Flamme. Wasser nimmt davon sein 37faches Volumen auf, und nimmt den Geruch des Gases und einen pfefferartigen Geschmack an. Wein- und Holzgeist lösen es in noch grösserem Verhältnisse auf. Auch von concentrirter Schwefelsäure wird es absorbirt; beim Verdünnen mit Wasser entweicht es aber daraus unter Aufbrausen. Seine Bestandtheile sind nach der Analyse von DUMAS und PELIGOT C^2H^3O = 290,314, oder in 100 Th. 52,650 Kohlenstoff; 12,896 Wasserstoff und 34,454 Sauerstoff, sie sind also dieselben wie im Weinalkohol.

Das Methyloxyd verbindet sich mit Sauerstoffsäuren zu eigenen Aetherarten, es tauscht seinen Sauerstoff gegen Salzbildner aus, woraus ebenfalls Aetherarten entspringen, es verhält sich also ganz analog dem Aethyloxyde; aber das Methyloxyd bildet neutrale Verbindungen mit mehreren Säuren, die mit dem Aethyloxyde keine entsprechenden Verbindungen hervorbringen. Neutrales schwefelsaures Methyloxyd, $C^2H^3O\,\bar{S}$, wird erhalten, wenn man 1 Th. Holzalkohol mit 8 oder 10 Th. concentrirter Schwefelsäure destillirt. Mit dem Beginne des Kochens sieht man eine dicke, ölige Flüssigkeit übergehen, welche gehörig gereinigt einen knoblauchartigen Geruch hat, nicht sauer reagirt, durch Wasser aber in der Art zersetzt wird, dass sich die Hälfte des Methyloxydes in Holzgeist verwandelt und durch Wasser ersetzt wird, so dass eine der sogenannten

Digitized by Google

Weinschwefelsäure — dem sauren schwefelsauren Aethyloxyde, $C^4H^5O\ddot{\ddot{S}} + \dot{H}\ddot{\ddot{S}}$, analoge Verbindung entsteht; aus $2C^2H^3O\ddot{S}$ und $2H^2O$ entstehen $C^2H^4O^2$ und $C^2H^3O\ddot{S} + \dot{H}\ddot{\ddot{S}}$, d. h. Holzalkohol und saures oder zweifach schwefelsaures Methyloxyd. Diese letztere Verbindung wird leichter erhalten, wenn man 1 Th. Holzgeist mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure vermischt, wobei starke Erhitzung stattfindet, und dann gelind abdampft; zuweilen schiesst nachher beim Erkalten das saure Salz in Krystallen an. In diesem sauren Salze kann das 1 At. basischen Wassers durch andere Basen ausgetrieben werden, so dass hier, wie bei den weinätherschwefelsauren Salzen, Doppelsalze gebildet werden, z. B. schwefelsaures Methyloxyd-Kali, $C^2H^3O\ddot{S} + \dot{K}\ddot{\ddot{S}} + \dot{H}$, schwefelsaure Methyloxyd-Baryterde, $C^2H^3O\ddot{S} + \dot{B}a\ddot{\ddot{S}} + 2\dot{H}$, das erstere Salz enthält 1 At., das zweite 2 At. Krystallwasser u. s. w. Das Methyloxyd, der Holzäther, neutralisirt also die Schwefelsäure vollständig, jedoch nur wenn es sich *in statu nascenti* chemisch mit ihr verbindet, denn wenn das schon fertig gebildete Methyloxydgas von Schwefelsäure nur absorbirt wird, so entweicht es, wie oben erwähnt, beim Verdünnen mit Wasser unter Aufbrausen.

Wenn die neutrale schwefelsaure Verbindung mit unorganischen Salzen anderer Säuren der trocknen Destillation unterworfen wird, so kann sie die Bestandtheile austauschen, so dass sich die Schwefelsäure mit der unorganischen Base, und die Säure aus dem angewandten Salze mit dem Methyloxyde verbindet, wodurch auf eine leichte Weise Verbindungen des Methyloxydes mit andern Säuren dargestellt werden können. Aus der grossen Anzahl dieser Verbindungen können hier nur einige erwähnt werden.

Salpetersaures Methyloxyd, Salpeterholzäther, wird nicht durch Einwirkung der Salpetersäure auf Holzalkohol hervorgebracht, weil dieser dadurch grösstentheils in Ameisenräure verwandelt wird, sondern aus schwefelsaurem Methyloxyde und salpetersaurem Kali dargestellt. Er ist farblos, von schwach ätherartigem Geruche, neutral, von 1,182 spec. Gew. bei + 21° C. = 16,8° R., und siedet bei + 66° C. = 52,8° R. Angezündet brennt er im Augenblicke ab mit gelbem Feuer. Er besteht aus 1 At. Methyloxyd und 1 At. Salpetersäure, $C^2H^3O\ddot{\ddot{N}}$, hat also eine andere Zusammensetzung als der Salpeterweinäther (s. Spiritus nitrico-aethereus).

Essigsaures Methyloxyd, Essigholzäther, wird durch Destillation eines Gemisches von 2 Th. Holzgeist, 1 Th. höchst concentrirter Essigsäure und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure erhalten. In grosser Menge aber kann man diese Verbindung aus dem rohen Holzspiritus erhalten, in welchem dieselbe von Reichenbach entdeckt und von ihm Mesit genannt worden ist. Sie ist in dem rohen Holzspiritus in grösserer Menge enthalten, als der Holzalkohol. Der bei der trocknen Destillation von Laubholz erhaltene Theer verdankt seine liquide Beschaffenheit grossentheils dieser Aetherart, und aus diesem Theere schied Reichenbach zuerst dieselbe aus, doch findet sich davon in dem Theere bedeutend weniger, als in dem Holzspiritus. Dieser Aether bildet eine dünne, farblose Flüssigkeit von angenehmem ätherartigen Geruche, sehr ähnlich dem des Holzalkohols, zugleich jedoch etwas knoblauchartig. Sein Geschmack ist brennend. Spec. Gew. ungefähr 0,919 bei + 22° C. = 17,6° R. Siedepunkt + 58° C. = 46,4° R. Er löst Wasser auf und wird umgekehrt von Wasser gelöst, beide fast zur Hälfte ihres Gewichts. Mit Wein- und Holzgeist und mit Aether lässt er sich in allen Verhältnissen vermischen. Mit trocknem Kalihydrate geschüttelt erwärmt er sich nach und nach, und das Hydrat schwillt zu seinem

Digitized by Google

mehrfachen Volumen auf, indem sich essigsaure Kalkerde und Holzgeist bilden; es ist jedoch sehr schwierig, ihn vollständig zu zersetzen. Er löst verschiedene Salze, Pflanzensäuren, fette und flüchtige Oele auf; die letzteren werden durch geringen Wasserzusatz wieder gefällt. Er löst Harze auf, und diese ziehen ihn selbst aus der Lösung in Wasser aus und werden damit flüssig. Caoutchouc löst er nicht auf. DUMAS und PELIGOT fanden ihn zusammengesetzt aus 49,2 Kohlenstoff, 8,3 Wasserstoff und 42,5 Sauerstoff; aus der Formel $C^6H^6O^4$, d. h. $C^2H^3O + C^4H^3O^3 = 934{,}100$ werden durch Rechnung erhalten: 49,15 Kohlenstoff, 8,03 Wasserstoff und 42,82 Sauerstoff; 34,4 Methyloxyd sind mit 68,9 Essigsäure verbunden.

Ameisensaures Methyloxyd, Ameisenholzäther, $C^2H^3O + C^2HO^3$, Benzoësaures Methyloxyd, Benzoëholzäther, $C^2H^3O + C^{14}H^5O^3$. Schleimsaures Methyloxyd, Schleimholzäther, $C^2H^3O + C^6H^4O^7$. Methyloxyd-Sulfocarbonat, $C^2H^3O\,\overline{\overline{C}} + \dot{H}\,\overline{\overline{C}}$ Methylchlorür C^2H^3Cl u. s. w.

Formal, dem Acetal entsprechend, und wie dieses durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Mangansuperoxyd, hier auf Holzalkohol, dort auf Weinalkohol, erhalten, ist basisch ameisensaures Methyloxyd, $3(C^2H^3O) + C^2HO^3$.

Aloë. *Aloë.*

(Aloë lucida. *Glänzende Aloë.*)

[*Verschiedene Speciés von Aloë.* Liliaceae – Aloïneae.]

Eine Masse in unregelmässigen, eckigen, am Rande durchscheinenden Stücken von verschiedener Grösse, auf dem Bruche glänzend von einer aus dem Grünlichen ins Röthlichbraune übergehenden Farbe, zerrieben gelb, von sehr bitterm Geschmacke, in der Kälte zerreiblich, in der Wärme weich. In Wasser wird sie, mit Zurücklassung der beigemischten fremdartigen Substanzen, mit trüber Auflösung, in Weingeist mit klarer Auflösung gelöst. Es ist der verhärtete Saft der Blätter von verschiedenen Aloëarten, die im südlichen Afrika einheimisch sind, z. B. von Al. soccotrina, purpurascens, spicata u. s. w., denn über die Arten steht noch nichts gehörig fest.

Die Aloë kommt wahrscheinlich von mehreren schönen Pflanzen heisser Länder, welche zur Gattung *Aloë*, aus *Hexandria Monogynia* und der Familie der *Liliaceae* DEC., gehören, deren Vaterland Afrika und besonders das Vorgebirge der guten Hoffnung ist, wo sie ganze Berge bedecken und von wo sie nach Ost- und Westindien verpflanzt worden sind. Besonders genannt werden als Mutterpflanzen *Aloë spicata*, die aber nur sehr unvollkommen bekannt ist; *Aloë vulgaris* DEC. und *A. succotrina* HAW. DEC., von welchen letztern wir kurz die Hauptkennzeichen angeben nach NEES v. ESENBECK und EBERMAIER's Handbuche.

Aloë vulgaris DEC.

A. perfoliata Var. L. A. barbadensis HAW.

Abbild. Pl. med. 50. G. u. v. SCHL. 288.

Die Wurzel besteht aus zahlreichen, starken, gelblichen Wurzelfasern, die hier und da auch aus dem Stamme hervorbrechen. Der aufrechte, aber einfache und gewöhnlich gekrümmte Stamm der ältern Pflanze wird mehrere Fuss

Digitized by Google

hoch; die Blätter umfassen den Stamm ringsum an der Spitze (*caulis perfoliatus*), stehen horizontal, in der Jugend mehr aufrecht, über 2 Fuss lang, am Grunde gegen 3 Zoll breit, langzugespitzt, etwas rinnenförmig, blassgrün, mit weissem Reife bedeckt, zuweilen weiss gefleckt, am Rande mit kurzen, weissen, an der Spitze röthlichen Zähnen besetzt. Der 2—3 Fuss hohe Blüthenschaft erhebt sich aus der Mitte der Blätter. Die Blumen in Trauben auf kurzen Blumenstielen, walzenförmig, gelb mit dunklern Streifen.

Aloë succotrina. DEC.

A. perfoliata Var. L.

Abbild. Pl. med. 54. G. u. v. SCHL. 287.

Vaterland: Insel Succotara und Vorgebirge der guten Hoffnung. Von der vorigen verschieden durch den dichotomisch getheilten Stamm, kleinere, mehr flache Blätter von dichterer Substanz, am Rande weissknorpelig, dicht, mit weissen scharfen Sägezähnen besetzt. Die Deckblättchen am Blüthenschafte breiter und stumpfer, die Blumenstiele länger; die Blume hochroth. — Die Blätter werden beim Verwelken violett-röthlich und enthalten mehr und bitterern Aloësaft.

Aloë purpurascens HAWORTH (HAYNE's Getr. Darst. XIV. 1846. Taf. 23) ist nach KLOTZSCH vorzugsweise auf dem Kap einheimisch und wird von ihm deswegen als die eigentliche Mutterpflanze der Succotrin-Aloë bezeichnet, weil diese gegenwärtig fast nur vom Vorgebirge der guten Hoffnung zu uns gelangt. Die Aloë succotrina L. unterscheidet sich davon lediglich durch genagt-zähnige Deckschuppen.

Nach MURRAY enthält nicht das ganze Blatt die Eigenschaften des eingedickten Saftes; das Innere besteht aus einem unwirksamen schleimigen Marke, und der bittere Saft ist blos in den mehr oder weniger zahlreichen Gefässen enthalten, welche in gleicher Richtung und der Länge nach unter der Oberhaut liegen. Es würde also unzweckmässig sein, zur Gewinnung des Saftes die ganzen Blätter zu zerstampfen. Auf dem Vorgebirge der guten Hoffnung schneidet man daher blos die Blätter an ihrem Grunde ab und legt sie dergestalt in Haufen über einander, dass die untern Blätter zu Aufnahme- und Ablaufrinnen des von den obern Blättern herabträufelnden Saftes dienen. Auf Jamaika und Barbados stellt man die Blätter mit dem abgeschnittenen Theile nach unten in Fässer, welche man auf diese Weise damit anfüllt und auf deren Boden sich der Saft sammelt. Zuletzt drückt man jedoch die Blätter schwach mit den Händen aus, und wahrscheinlich bringt schon der auf diese Weise nicht so rein erhaltene Saft eine Verschiedenheit in der Güte des Products hervor. Auch thut man auf Jamaika die in Stücke zerschnittenen Aloëblätter in kleine Körbe oder in Leinwand und taucht sie 10 Minuten lang in kochendes Wasser, hierauf zieht man sie heraus und verfährt ebenso mit den übrigen. Dieses setzt man so lange fort, bis die Flüssigkeit genug Saft zu enthalten scheint. Diesen lässt man erkalten, sich setzen und klärt ihn ab.

Der auf die eine oder die andere Weise erhaltene Saft bedarf keines sehr langen Abdunstens; man lässt denselben entweder in nicht sehr tiefen hölzernen Gefässen an der freien Luft verdunsten — und die dadurch gewonnene Aloë ist die schönste — oder häufig dampft man den Saft über dem Feuer ab, bis derselbe Fäden zieht, die fest und zerbrechlich werden. Dann giesst man ihn in die Gefässe, in welchen er auch nach dem Erkalten verschickt wird.

Ob nun die verschiedenen im Handel vorkommenden Aloësorten von wirklich verschiedenen Pflanzen (*A. mitraeformis. A. arborescens.* G. u. v. SCHL. 289. 290) herkommen, oder ob, wie GUIBOURT behauptet, die Verschiedenheit der Sorten von der verschiedenen Bereitungsweise abhänge, und dass in jedem

Digitized by Google

Lande, wo die Aloë bereitet wird, durch Anwendung des reinsten Saftes der dort gebauten Pflanzen die reinste (sokotrinische) Aloë erhalten werde, und dass man, um nicht den Rückstand dieses Saftes verloren zu geben, aus diesem noch Aloë bereitet, welche nach dem Grade ihrer Unreinheit den Namen Leber- oder Rossaloë erhält, lässt sich nicht mit Gewissheit entscheiden, doch scheinen die weiter unten anzuführende chemische Verschiedenheit der Aloësorten und auch die Angaben von Jobst (Buchn. Repert. XLIX. 1834. 439) diese Meinung Guibourt's zu bestätigen.

Im Handel unterscheidet man vorzüglich 3 Sorten:

1) Die sokotrinische Aloë (*Aloë socotrina*), welche ihren Namen von der erwähnten Insel Sokotarah erhalten hat. Diese Aloë besteht aus grossen braunrothen Massen, welche in dünnen Stücken wie Spiessglanzglas fast purpurroth durchscheinend, in grössern Stücken nur an den Kanten durchscheinend sind. Sie ist glänzend, von Glasglanz, leicht, auf dem Bruche muschlig, von safrangelbem Striche, welche Farbe auch das Pulver hat, leicht zerbrechlich und zerreiblich, von einem der Myrrhe etwas ähnlichen aromatischen Geruche und einem in hohem Grade rein bittern, lange anhaltenden Geschmacke. Die beste Sorte kommt in Kürbisschalen vor, ihr Hauptkennzeichen ist, dass sie sich in Weingeist ohne Rückstand auflöst. Diese feinste Sorte kommt nur noch selten, bisweilen als cap'sche Aloë (*Aloë capensis*) vor.

Ehedem hat man wohl noch die glänzende Aloë (*Aloë lucida*) unterschieden. Dieser Saft tröpfelte aus den in die Blätter der Pflanze gemachten Einschnitten, er trocknete auf den Blättern selbst ein und hatte die Gestalt kleiner, rother, durchscheinender Tropfen. Auch diese kommt nicht mehr im Handel vor und wird durch die sokotrinische ersetzt.

Die Aloë ist in Weingeiste und heissem Wasser auflöslich. Die heisse wässrige Auflösung bildet eine durchsichtige, dunkelgelbe Flüssigkeit, die sich aber beim Erkalten trübt und ein gelbbraunes, durchsichtiges Harz fallen lässt, welches nur mässig bitter schmeckt, auch weniger purgirend wirkt und sich völlig wie ein Harz verhält. Der im Wasser aufgelöst gebliebene Stoff ist sehr bitter, nach dem Abdampfen zur Trockne völlig wieder auflöslich, sowohl in Wasser als in absolutem Alkohol, nicht aber in Aether.

Nach Trommsdorff (J. d. Ph. XIV. 1. S. 27) besteht die Sokotrinaloë aus 74,4 bitterm Seifenstoffe, 25 Harz, 0,6 Holzfaser und einer Spur Gallussäure.

Diesen in Wasser und Weingeist gleich auflöslichen Seifen- oder Extractivstoff hielt Pfaff, bei aller seiner Aehnlichkeit mit andern Arten des Extractivstoffs, doch für so eigenthümlich, dass er ihn mit dem besondern Namen Aloëstoff bezeichnete. Derselbe lässt sich durch Ausziehen der Aloë mit kaltem destillirten Wasser leicht darstellen. Er hat folgende Eigenschaften: im trocknen Zustande ist er braunroth, in dünnen Schichten durchscheinend, von sehr bitterm Geschmacke und einem schwachen, eigenthümlichen, dem Safran etwas ähnlichen Geruche. Zerrieben stellt er ein gelbes Pulver dar. Er ist in Wasser wie in Alkohol vollkommen auflöslich, doch löst er sich in letzterm langsamer und in verhältnissmässig geringerer Menge auf. Beide Auflösungen sind vollkommen durchsichtig und dunkel goldgelb gefärbt; durch das Stehen an der Luft verändert sich die Farbe der wässrigen Auflösung, welche beim Schütteln schäumt, etwas ins Dunkelbräunliche, doch ohne dass sich etwas absetzt. In Aether ist er unauflöslich. Die Auflösung röthet das Lackmuspapier nicht, sondern theilt vielmehr dem gerötheten Papiere eine bläulichgrüne Tinte mit. Bei der trocknen Destillation giebt der Aloëstoff eine empyreumatische Säure, mit Ammoniak nicht vollkommen gesättigt, so wie ein dickes Oel von einem scharfen und beissenden Geschmacke ohne alle Bitterkeit, und es bleibt eine lockere

Digitized by Google

voluminöse Kohle zurück, die sich leicht einäschern lässt und eine Spur von kohlensaurem Kali zurücklässt.

Erhitzt man den Aloëstoff mit 8 Theilen Salpetersäure, dampft ihn zur Trockne ab und behandelt den Rückstand mit Wasser, so bleibt ein dunkelgelbes, sehr bitteres Pulver, welches einer grossen Menge Wasser eine schöne Purpurfarbe mittheilt, auf einer Karte mittelst einer Kohle erhitzt verpufft und dabei einen purpurnen Dampf, der die Kohle purpurn färbt, entwickelt, und welches mit Kali eine purpurne verpuffende Verbindung giebt. Diese gelbe Substanz wurde von Liebig (Pogg. Annal. d. Chem. u. Phys. 1826. XIII. 191) für Kohlenstickstoffsäure erklärt, mit einer eigenthümlichen harzigen Substanz verbunden. Nach ausführlichen Versuchen von Schunk (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1841. XXXIX. 1.) und von Boutin (Berzelius's Jahresber. XXI, 390) werden durch Einwirkung der Salpetersäure auf Aloë verschiedene neue Producte, nämlich mehrere Säuren gebildet.

Trommsdorff nimmt ausser dem Aloëstoffe und Aloëharze noch eine Spur Gallussäure als Bestandtheil der Aloë an, weil die Aloësauflösung das Lackmuspapier roth und die Eisenauflösungen dunkel färbt, ohne jedoch die Gallerte niederzuschlagen. Pfaff stimmt dem aber nicht bei, weil bei ihm (auch bei mir) das Rothfärben des Lackmuspapiers sich nicht zeigte und die Farbe, welche die Gallussäure in oxydirten Eisenauflösungen hervorbringt, ganz verschieden ist von derjenigen, welche der Aloëaufguss bewirkt.

Meissner (Trommsd. N. J. VI. 1. 296) glaubte eine Pflanzenbase aus der Aloë ausgeschieden zu haben und nannte dieselbe Aloïne; ist nun auch der Aloëstoff wahrscheinlich gegen das negative Harz in der Aloë basisch, so kann er doch nicht zu den Pflanzenbasen gezählt werden. Auch Winkler (Geig. Magaz. März 1826. S. 274) sieht die Aloë als ein neutrales Pflanzensalz an.

2) Leberaloë (*Aloë hepatica*). Die beste Sorte dieser Aloë kommt in Kürbisschalen vor. Diese ist auf der Oberfläche schwarzbraun, zeigt auf dem frischen Bruche, der eben ist, eine dunkle leberbraune Farbe, ist dunkler als die Sokotrinaloë, nicht so glänzend, weniger durchscheinend, trocken und fest, von widrigem starken Geruche und ekelhaft bitterm Geschmacke. Es giebt von der Leberaloë mehrere Sorten, die in Leder oder in mit Leder überzogenen Kisten verpackt sind und sich der Sokotrinaloë mehr oder weniger nähern. Aber auch die beste Aloë hepatica, wie sie jetzt im Handel als feinste Sorte zu höherem Preise als die Succotrin-Aloë ausgeboten wird, steht dieser nach wegen ihres nicht unbedeutenden Gehalts an Eiweiss. Eine sehr geringe Sorte, in Fässern verpackt, aus Barbados oder auch vom Vorgebirge der guten Hoffnung kommend, ist mehrentheils weich und klebrig, hat einen noch widrigeren Geruch und Geschmack.

Im Wesentlichen verhält sich die Leberaloë wie die Sokotrinaloë. Das Wasser löste in Trommsdorff's Versuchen von 16 Unzen 13 Unzen auf, die alle Eigenschaften des Aloëstoffes zeigten; die übrigen 3 Unzen aber verhielten sich nicht als reines Harz, sondern es blieben bei der Behandlung mit Alkohol 2 Unzen zurück, die sich ganz wie Eiweissstoff verhielten. Dieser Analyse zufolge bestehen 100 Leberaloë aus 84,25 bitterm Seifenstoff (Aloëstoff), 6,25 Harz, 12,50 Eiweissstoff mit einer Spur von Gallussäure (?).

Der bedeutende Gehalt an Eiweissstoff scheint zu beweisen, dass die Leberaloë durch Auspressen der Blätter erhalten werde, wobei sich der allgemein in den Blättern enthaltene Eiweissstoff beimischte. Nach Bouillon Lagrange und Vogel sind die Bestandtheile: Harz 42; Aloëbitter 52; geronnener Eiweissstoff 6. Aeltere Analysen von Lewis und Bouldue weichen noch mehr ab und geben in der Leberaloë mehr Harz (nämlich $\frac{1}{2}$) als in der sokotrinischen (nämlich $\frac{1}{4}$)

Digitized by Google

an und gar keinen Eiweissstoff. Wahrscheinlich giebt auch die verschiedene Bereitungsart nicht ein stets gleiches Product.

3) Die Rossaloë (*Aloe caballina*). Sie ist die allerschlechteste Sorte, beinahe schwarz, riecht und schmeckt sehr widrig und ist mit allerhand erdigen, steinigen und fremdartigen Theilen vermischt, kommt aber jetzt gar nicht mehr vor.

Die Aloë ist in kleinen Gaben ein die Thätigkeit des Magens erregendes, die Verdauung beförderndes, in grössern Gaben ein hitziges Purgirmittel, welches nicht für alle Naturen passt. Sie kommt zu mehreren Pillenmassen und Tincturen, dient auch zur Bereitung des Extracts; äusserlich wird sie gleichfalls angewendet.

Alumen. *Alaun.*

(Sulphas aluminico-kalicus cum aqua.)

Ein Salz in weissen krystallinischen, etwas durchscheinenden Stücken, von einem süsslich herben Geschmacke, in sechszehn bis zwanzig Theilen kalten und in der gleichen Menge heissen Wassers löslich, an der Luft ein wenig zerfallend. Es besteht aus schwefelsaurer Thonerde, schwefelsaurem Kali und Wasser. Der Alaun, welcher statt des Kali's Ammoniak enthält, werde verworfen. Wird in eigenen Werkstätten aus Alaunerzen bereitet. Er sei nicht gar zu sehr durch Eisen verunreinigt.

Der Alaun ist nach Plinius schon den Alten bekannt gewesen. Schon früh haben die Alaunwerke von Mocca in Syrien (Edessa in Mesopotamien) geblüht, daher Alaun von Mocca genannt, was aber auch nach Andern von dem italienischen Worte Mocca (Felsen-Alaunstein) abgeleitet werden kann. Im Jahre 1192 gab es bereits Alaunwerke auf der Insel Ischia und 1248 zu Agnano im Neapolitanischen. Das berühmte Alaunwerk zu Tolfa ist im Jahre 1458 von Giovanni di Castro angelegt, der disse Art der Alaunbereitung im Oriente kennen gelernt haben soll. Um das Jahr 1544 haben schon mehrere Alaunfabriken in Deutschland bestanden, wie die zu Schwemsal bei Düben.

Der Alaun kommt zwar auch natürlich vor, jedoch nur in sehr geringer Menge; aufgelöst findet er sich in wenigen mineralischen Quellen und einigen Seen in Toscana; ausgewittert kommt er vor in der Nähe von Vulkanen, in der Gegend von Neapel, z. B. am Cap Miseno und in Solfatara, auf der Insel Milo im mittelländischen Meere, auch in Südamerika, wo nämlich die Bedingungen zu seiner Entstehung von der Natur geboten sind, wie sie bei der Alaunfabrikation künstlich herbeigeführt werden.

Der wichtigste Bestandtheil zur Bildung des Alauns ist schwefelsaure Thonerde, die ein leicht lösliches, nur sehr schwierig krystallisirbares Salz ist, welches aber mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniak ein sehr leicht krystallisirbares Doppelsalz, den Alaun, bildet. Die hierzu nöthige schwefelsaure Thonerde wird im Allgemeinen durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Thonerde oder thonerdehaltige Mineralien, bei Gegenwart von Luft und Wasser, erhalten, indem sich nämlich hierbei die schwefligsaure Thonerde in schwefelsaure verwandelt. Man lässt die beim Rösten von Schwefelmetallen entweichende schweflige Säure auf geeignete thonerdehaltige Mineralien, wie Thonschiefer, ein-

Digitized by Google

wirken, oder es wird Braun- oder Steinkohle, die Schwefeleisen und Thonerde enthält, für sich oder mit Reisholz in Haufen geschichtet, welche man anzündet und langsam verbrennen lässt. Durch die Verbrennung entstehen schwefelsaures Eisenoxydul und schwefligsaure Thonerde, welche letztere nach und nach in schwefelsaure Thonerde übergeht. Die sogenannte Alaunerde, ein Mineral, welches sehr reich an Thonerde ist und ausserdem Schwefel, zum Theil an Eisen gebunden, ferner schon fertig gebildete schwefelsaure Salze, wie schwefels. Eisenoxydul, Thonerde, Kalk und Kali nebst Bitumen enthält, wird entweder, nach ihrer Beschaffenheit, für sich befeuchtet und längere Zeit der Luft ausgesetzt, wo dann Alaun in feinen, wolligen Vegetationen auf der Oberfläche auswittert, oder sie wird, nöthigenfalls noch mit Reisholz geschichtet, angezündet und langsam fortbrennen gelassen, bis alles Bitumen zerstört ist.

Die auf die eine oder die andere Weise durch Auslaugen gewonnene Auflösung enthält hauptsächlich schwefelsaure Thonerde und schwefelsaures Eisenoxydul. Die Scheidung beider Salze geschieht durch Krystallisation, wobei der Eisenvitriol grösstentheils ausscheidet, die schwefelsaure Thonerde aber aufgelöst bleibt. Man setzt nun eine in der Siedhitze gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Kali oder von schwefelsaurem Ammoniak hinzu, wodurch nach wenigen Augenblicken ein sehr häufiger krystallinischer Niederschlag, Alaunmehl, erzeugt wird, und die ganze Flüssigkeit scheint zu gerinnen, weil das neu entstandene Doppelsalz eine grosse Menge Krystallwasser bindet. Man wendet auch wohl statt des schwefelsauren Kali's Chlorkalium an, ohne Verlust an Thonerde, als leicht lösliches Chloraluminium, aber nur bei solchen Laugen, die viel schwefelsaures Eisenoxydul und Oxyd enthalten, indem dann die zerfliesslichen Chlorverbindungen des Eisens entstehen und in der Mutterlauge aufgelöst bleiben. Das niedergefallene Alaunmehl wird mit Wasser abgewaschen, welches wieder weiter benutzt wird, dann in kochendem Wasser bis zur Sättigung aufgelöst und diese Auflösung in hölzerne Gefässe gegossen, welche sich auseinandernehmen lassen und in denen sie beim Erkalten beinahe ganz erstarrt. Nach Beendigung der Krystallisation werden die Reife abgeschlagen, die Dauben auseinandergenommen und die krystallinische Masse in den Handel gebracht.

Nach andern Methoden wird die schwefelsaure Thonerde durch directe Verbindung dargestellt, indem man vollkommen kalkfreien Thon in Schwefelsäure auflöst. Der Thon wird schwach geglüht, aufs Feinste gemahlen, mit Schwefelsäure bis auf 71,25—100° C. = 57—80° R. erhitzt und 3 bis 4 Tage lang unter beständigem Umrühren bei dieser Temperatur erhalten. Die Masse wird nach und nach zu einem gleichförmigen Brei, den man nach einigen Tagen aus dem Ofen herausnimmt und einige Wochen oder Monate an einem warmen Orte liegen lässt. Die Masse wird sodann ausgelaugt und mit dieser Lauge wie vorhin verfahren, d. h. sie wird durch Kali- oder Ammoniaksalze in Alaun verwandelt.

Hiervon ganz verschieden ist die Fabrikation des römischen Alauns aus dem Alaunsteine und aus der alaunhaltigen Lava zu Solfatara. Hier wird die verwitterte alaunhaltige Lava in bleiernen, bis an den Rand in die + 40° C. = 32° R. warme Erde eingegrabenen Kesseln mit Wasser digerirt, die gewonnene Auflösung durch Ruhe geklärt und dann zur Krystallisation abgedampft. Der Alaunstein enthält alle Bestandtheile des Alauns, aber in andern Verhältnissen und gemengt mit Kieselerde und andern fremdartigen Stoffen; er kann betrachtet werden als ein mit Thonerdehydrat verbundener Alaun; er enthält, wie er in Tolfa, in Ungarn, im Mont d'Or vorkommt, ausnehmend wechselnde Mengen von Thonerdehydrat und ausserdem noch über die Hälfte Kieselerde, wahrscheinlich als Thonerdesilicat. Bei der Darstellung des Alauns aus dem Alaunsteine wird dieses Mineral in kleine Stücke zerschlagen und entweder in Haufen, wie in Ci-

Digitized by Google

vita-Vecchia, oder in besondern Oefen, wie in Tolfa, schwach geglüht; die Röstung wird beendigt, sobald sich schweflige Säure zu entwickeln anfängt. Die geglühten Alaunsteine werden in Haufen mit Wasser befeuchtet erhalten, wobei sie nach einiger Zeit ihren Zusammenhang verlieren und eine weiche, teigartige Beschaffenheit annehmen. In diesem Zeitpunkte werden sie in bleiernen Pfannen ausgekocht, die Lauge in gelinder Wärme abgedampft und zuletzt in hölzernen Gefässen krystallisirt. Da die Alaunlauge stets mit überschüssiger Thonerde in Berührung ist, so nimmt sie davon eine gewisse Quantität auf; sie liefert theils kubischen, theils octaëdrischen Alaun. Es ist nicht bekannt, unter welchen Umständen sich der kubische Alaun bildet, der auch beim Umkrystallisiren seine Form beibehält, auch ist seine Zusammensetzung noch nicht genügend ausgemittelt. Wenn nach D'Arcet eine gesättigte Auflösung des kubischen Alauns über + 40° C. = 32° R. erhitzt wird, so wird sie trübe, es schlägt sich basisches schwefelsaures Thonerdekali nieder, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt jetzt octaëdrische Krystalle. Nach Andern giebt nur die kalt bereitete Auflösung des kubischen Alauns beim Verdunsten an der Luft wieder Würfel, in der Wärme immer Octaëder. Wenn man eine Auflösung des gewöhnlichen octaëdrischen Alauns kalt mit Thonerdehydrat macerirt, so löst sich eine beträchtliche Menge davon auf, und beim Abdunsten an der Luft erhält man kubische Alaunkrystalle, welche mit gleichzeitig ausscheidender basisch schwefelsaurer Thonerde umgeben sind. Die Auflösung dieser Krystalle reagirt aber sauer und besitzt alle Eigenschaften einer gewöhnlichen Alaunlösung.

Der Alaun bildet, wie er gewöhnlich im Handel vorkommt, grössere, aus Octaëdern bestehende krystallinische Massen, ist weiss, beinahe durchsichtig, von muschligem, glasigem Bruche, von einem erst süssen, hintennach herben, zusammenziehenden Geschmacke. Er löst sich in 18,363 Th. kalten und 0,75 kochend heissen Wassers auf. In Alkohol ist er ganz unlöslich. An der Luft wird er durch eine schwache Verwitterung an seiner Oberfläche mehlig. Der Natronalaun, der in verschiedenen Gegenden Englands fabrikmässig bereitet wird, verwittert gänzlich und zerfällt zu einem Mehle. Einem gelinden Hitzgrade ausgesetzt, schmilzt er in seinem Krystallwasser, schwillt auf und verwandelt sich in eine weisse erdige Masse (gebrannter Alaun). Beim Glühen mit Kohle oder mit solchen Substanzen, die sich in der Hitze verkohlen, wie Mehl, Zucker, giebt der Kalialaun ein schwarzes, kohliges Pulver, das sich an der Luft von selbst entzündet, Homberg's Pyrophor. Es ist ein höchst fein zertheiltes Gemenge von Kohle, Thonerde und Schwefelkalium, dessen Entzündlichkeit bedingt ist durch die höchst feine Zertheilung des Schwefelkaliums, welches in diesem Zustande das in der Luft stets vorhandene Wassergas mit grosser Heftigkeit condensirt, wodurch bis zur Entzündung des Gemenges gesteigerte Hitze entsteht.

Der Alaun ist, wie bereits erwähnt, ein Doppelsalz, aus schwefelsaurer Thonerde mit schwefelsaurem Kali, Natron oder Ammoniak mit Krystallwasser. Der Kalialaun ist $\dot{K}\ddot{S} + \ddot{Al}\ddot{S}^3 + {}_{24}\dot{H} = 5936{,}420$; der Natronalaun $\dot{Na}\ddot{S} + \ddot{Al}\ddot{S} + {}_{24}\dot{H} = 5737{,}402$; der Ammoniak- oder richtiger Ammoniumoxydalaun $\dot{N}H^4\ddot{S} + \ddot{Al}\ddot{S} + 23\dot{H} = 5560{,}978$.

Die procentliche Zusammensetzung dieser Doppelsalze ist:

Kalialaun		Natronalaun		Ammoniakalaun	
Kali	9,937	Natron	6,843	Ammoniak	3,857
Thonerde . .	10,820		11,496		11,551
Schwefelsäure	33,769		34,940		36,049
Wasser . . .	45,474		47,051		48,543
	100,000		100,000		100,000

Digitized by Google

Von diesen ist nur der Kalialaun officinell, und zur Bereitung des gebrannten Alauns geeignet. Die Thonerde ist durch ihren grossen Gehalt an Sauerstoff, 46,7 Proc., nur eine schwache Base, welche daher die Acidität der mächtigen Schwefelsäure nicht gänzlich aufzuheben vermag, daher die schwefelsaure Thonerde, obgleich nach stöchiometrischen Gesetzen ein neutrales Salz, eine stark saure Reaction zeigt. Diese Eigenschaft überträgt sie auch auf das Doppelsalz, den Alaun, welcher ebenfalls deutlich sauer reagirt.

Der römische Alaun bildet krystallinische Massen, die mit einem blassrothen Staube bedeckt sind, welcher aus basisch schwefelsaurer Thonerde mit Kaligehalt und Eisenoxyd besteht. Die Krystalle sind klein, häufig sehr scharf ausgebildet und mit dem nur unvollkommen durchs Waschen entfernten Schlamme bedeckt. Die Krystalle sind Würfel, sehr häufig jedoch auch kleine, ziemlich regelmässige Octaëder; meistens findet man unter grossen Mengen octaëdrischen Alauns kleine Quantitäten von diesem kubischen. Die äussere Reschaffenheit des römischen Alauns beweist, dass er nicht durch Abkühlung, sondern durch langsame Verdunstung in der Wärme in einer durch einen Schlamm getrübten Flüssigkeit krystallisirt ist. Dieser römische Alaun ist frei von Eisenoxydul und Oxyd, was ihm Vorzüge in der Schönfärberei giebt. Es kommt jedoch jetzt sehr häufig auch deutscher eisenfreier Alaun vor, weil sich der geringe Eisengehalt des gewöhnlichen Alauns durch zweimaliges Umkrystallisiren vollkommen entfernen lässt.

Das auf der Insel Milo vorkommende natürliche krystallisirte Thonerdesalz besteht nach einer Analyse von HARTWALL aus 0,26 Kali, 1,13 Natron, 14,98 Thonerde, 40,34 Schwefelsäure, 0,40 Salzsäure, 0,85 Kalkerde, 1,13 Kieselerde, Spuren von Eisenoxyd, Kupferoxyd und Ammoniak und 40,94 Wasser.

Als Verunreinigung des Alauns kommt wohl nur Eisen vor, welches am besten durch Blutlaugensalz entdeckt wird. Ein Tropfen davon bringt in der Auflösung von gewöhnlichem deutschen Alaun entweder sogleich oder nach kurzer Zeit eine blaue Färbung hervor, in dem römischen erst nach 2—3 Stunden, und in dem gereinigten wird kaum nach 12 Stunden eine blaue Färbung bemerkbar. Kupfer, welches nur durch kupferne Geschirre in den Alaun gekommen sein kann, giebt mit Aetzammoniak eine bläuliche, mit Blutlaugensalz eine blutrothe Färbung. Zinn, ebenfalls aus den Geschirren, wird durch Goldsolution erkannt, welche damit CASSIUS's Goldpurpur erzeugt. Reiner Alaun wird durch Aetzkali zuerst gefällt, dann aber im Ueberschusse zugesetzt völlig klar aufgelöst, ohne dass sich in der Ruhe Flocken abscheiden.

Der Alaun wird innerlich als adstringirendes, äusserlich als blutstillendes Mittel, auch zur Bereitung von Molken (20—30 Gran auf ein Pfund Milch) gebraucht. Zersetzt wird der Alaun durch die Alkalien und alkalischen Erden, wie Kali, Natron, Magnesia, Kalkwasser, auch durch viele Salze, wie Quecksilbersalze, essigsaures Bleioxyd, Salpeter, Salmiak u. s. w.

Sehr ausgedehnt ist die technische Anwendung des Alauns und anderer Thonerdesalze in der Färberei als Beizmittel. Für manche Farben darf hierzu die Thonerde nur an schwächere organische Säuren gebunden sein, und eine sehr gebräuchliche Beize wird durch Vermischung von gleichen Theilen Alaun und Bleizucker dargestellt, wodurch auflösliche essigsaure Thonerde und unlösliches schwefelsaures Bleioxyd entstehen, wobei jedoch ein Theil Alaun unzersetzt bleibt, denn stöchiometrisch erfordern 100 Th. Alaun 160 Th. Bleizucker zur vollständigen Zersetzung. Da es bei der Beize hauptsächlich auf die Thonerde ankommt, so wird jetzt namentlich auf dem Alaunwerke zu Schwemsal bei Düben dreibasische schwefelsaure Thonerde bereitet, ein Salz, welches natürlich vorkommend, bei Newhaven und Halle gefunden und von STROMEYER analysirt

Digitized by Google

worden ist, $\dddot{A}l\dddot{S} + 9\dot{H}$, welches als ein weisses Pulver sich niederschlägt, wenn schwefelsaure Thonerde durch Aetzammoniak gefällt wird, welches aber zu Schwemsal krystallisirt dargestellt wird. Dasselbe krystallisirt aus der concentrirten Lauge nur im Winter, bei einer Temperatur unter + 3° R. Im frischen Zustande ist dieses Aluminat wasserklar, $\dddot{A}l\dddot{S} + 27\dot{H}$, und besteht aus 12,39 Thonerde, 29,0 Schwefelsäure und 58,61 Wasser. Es verliert an der Luft bei + 8° R., unter Wasser bei 12½° R. ⅓ seines Wassergehalts, wird undurchsichtig, weiss und ist dann weich und knetbar, wird aber allmählig wieder fest, ohne seine ursprüngliche Form zu verändern; es ist $\dddot{A}l\dddot{S} + 18\dot{H}$, und besteht aus 15,40 Thonerde, 36,05 Schwefelsäure und 48,55 Wasser. Das rohe Aluminat ist in Rhomboëdern, das raffinirte, d. h. umkrystallisirte, in sechsseitigen Pyramiden krystallisirt; das erstere Salz ist noch durch etwa 2 Proc. Eisenvitriol verunreinigt, von dem das raffinirte nur noch Spuren enthält. Die Benutzung der Thonerdesalze als Beizmittel ist bedingt durch die grosse Neigung der Thonerde, sich mit Farbestoffen und auch andern organischen Substanzen zu verbinden. Wird Alaun in einem Aufgusse von Campecheholz aufgelöst, so fällt auf den Zusatz von kohlensaurem Alkali die Thonerde mit dem Farbestoffe verbunden nieder und die überstehende Flüssigkeit ist jetzt farblos. In China wird, um das durch einen feinen Schlamm getrübte Wasser des gelben Flusses in kurzer Zeit klar zu machen, etwas fein gepulverter Alaun hineingemischt. Die Pariser Wäscherinnen bedienen sich desselben Hülfsmittels, um das nach starkem Regen trübe gewordene Seinewasser zu klären. Da der Alaun nicht gerade schädlich und $\frac{1}{10000}$ oder noch weniger hinreichend ist, so kann man ohne Bedenken davon Gebrauch machen, um trübes Fluss- oder Brunnenwasser zu klären; in sehr kurzer Zeit sieht man die trübende Substanz in Flocken gerinnen und sich abscheiden.

Alumen ustum. *Gebrannter Alaun.*

Alaun werde in einem irdenen, nicht glasirten, hinreichend geräumigen Topfe gebrannt, bis er fast ganz in eine leichte schwammige Masse übergegangen ist, welche von der festen Masse abgesondert an einem trocknen Orte aufbewahrt werde.

Er sei weiss und zum grössten Theile in Wasser löslich.

Wenn der krystallisirte Alaun in die Hitze kommt, so zerfliesst er anfangs in seinem Krystallwasser, dann wird er wieder trocken und schwillt jetzt durch die entweichenden Wasserdämpfe stark auf, so dass er leicht aus dem Topfe übersteigt. Man muss daher, um dieses zu verhüten, eine nicht zu grosse Menge Alaun in den Topf bringen, sondern wenn die erste Portion ihres Krystallwassers beraubt und in die leichte schwammige Masse verwandelt ist, diese herausnehmen und eine neue Portion hineintragen, womit man so lange fortfährt, bis die gehörige Menge bereitet ist. Lässt man dagegen den Alaun übersteigen und auf den den Topf umgebenden glühenden Kohlen liegen und ausglühen, so wird ein ganz fehlerhaftes Präparat erhalten. Die Schwefelsäure des Alauns wird nämlich ihres Sauerstoffs beraubt und der Schwefel derselben bildet nun mit den gleichfalls reducirten metallischen Radicalen der Alaunerde und des Kali's Schwefelverbindungen, aus welchen der Schwefel wegbrennt, so dass fast nichts als Alaunerde erhalten wird, indem das Aluminium statt des Schwe-

Digitized by Google

fels wieder Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Aber auch durch ein starkes anhaltendes Glühen kann das Präparat leiden; die an die Thonerde gebundene Schwefelsäure zerfällt nämlich in Sauerstoff und schweflige Säure, welche beide gasförmig entweichen, und es bleibt nur die Thonerde mit schwefelsaurem Kali zurück, so dass Wasser nur wenig davon auflöst. Jedoch ist auch ein frisch, wenngleich nicht zu stark gebrannter Alaun geschmacklos und in Wasser unauflöslich, wovon aber die Ursache nur in der durch die Hitze stark vermehrten Cohäsion der Theile zu suchen ist; lässt man ihn einige Zeit an der Luft liegen, so erhält er Geschmack und Auflöslichkeit wieder. Es ist also nur ein solcher gebrannter Alaun verwerflich, welcher auch noch nach längerem Liegen sich unauflöslich zeigt; ein geringer Rückstand, in dem ein geringer Theil der Schwefelsäure auch schon bei der gewöhnlichen Glühhitze zersetzt und verflüchtigt wird, wird sich jedoch fast immer zeigen, und macht das Präparat nicht verwerflich.

Der gebrannte Alaun bildet eine weisse, leichte, schwammige, etwas bernsteinartige Masse, die an einem trocknen Orte aufbewahrt werden muss. Er ist $\dot{K}\ddot{S} + \ddot{A}\ddot{S}^3 = 3236{,}940$, und enthält in 100 Th. 33,71 schwefelsaures Kali und 66,29 schwefelsaure Thonerde, oder 18,23 Kali, 19,84 Thonerde und 61,93 Schwefelsäure.

Zur Bereitung des gebrannten Alauns darf nicht Ammoniakalaun angewandt werden, weil das schwefelsaure Ammoniak in der Hitze zersetzt und verflüchtigt wird, die rückständige Masse also nicht das verlangte Präparat ist.

Ambra grisea. *Grauer Amber.*

Ueber den Ursprung des grauen Ambers hat man verschiedene Meinungen gehegt. Man hat ihn für ein Erdharz, für Excremente von Vögeln, für einen wachsartigen oder aus Pflanzenharzen bestehenden Körper, durch Einwirkung des Seewassers, der Luft und der Sonne verändert, angesehen, bis Swediaur, in Folge der von ihm gemachten Bemerkung, dass der Amber Ueberbleibsel von Fischen, und hauptsächlich Knochen und Schnäbel von Tintenfischen, der Hauptnahrung des Pottfisches, enthalte, und weil man in den Eingeweiden des Pottfisches beträchtliche Stücke Amber gefunden hatte, die Meinung aufstellte, dass der Amber sich in dem Körper des Pottfisches erzeuge und als ein verhärtetes Excrement oder als ein Bezoar des Pottfisches zu betrachten sei. Wenn nun gleich Bouillon-Lagrange und besonders Virey (Taschenbuch für 1824. S. 1) die Ansicht geltend zu machen gesucht haben, dass der graue Amber das Product einer ähnlichen Zersetzung vorzüglich gewisser Sepien, namentlich der wohlriechenden Sepie, sei, wie diejenige, durch welche Leichname in Fettwachs verwandelt werden, und dass der so erzeugte Amber nun als Nahrungsmittel von den Cachelots verschluckt werde und den krankhaften Zustand erzeuge; so ist es doch als ausgemacht anzusehen, dass der Amber in den Pottfischen erzeugt werde, und da man ihn nur bei kranken Fischen angetroffen hat, so ist ferner als gewiss anzunehmen, dass es krankhafte Excretionen, wenngleich nicht verhärtete Excremente, sind, wie Swediaur glaubte. Eine dem Amber ähnliche Materie haben Chevallier und Lassaigne in den verwesten Excrementen von *Delphinus globiceps* und *Raja Batis* gefunden. Ure hat eine gleichfalls dem Amber ähnliche Substanz, die aus dem Mastdarme einer lebenden Frau gezogen worden war, analysirt; Vogel (Schw. J. XXVI. S. 394) hat etwas Aehnliches bei der Analyse einer von einem lebenden Manne abgegangenen Concretion erhalten, und ich habe ein von einem Manne durch den After ausgeleertes Concrement von ähnlicher chemischer Beschaffenheit gefunden.

Digitized by Google

In welchen Theilen aber des Pottfisches (vergl. Cetaceum) sich der Amber erzeuge, kann nicht mit entschiedener Gewissheit angegeben werden. Oken erklärt ihn für ein verhärtetes Gallenharz, krankhaft secernirte Galle, und für diese Meinung lassen sich die Resultate der chemischen Analyse anführen, denn der Amberstoff kommt dem Gallensteinfette (Cholesterin), dem krystallisirbaren Stoffe der menschlichen Gallensteine, noch am nächsten; sowie auch, dass die Galle der Thiere, wenn sie von den thierischen Stoffen befreit worden, mit der Zeit einen Geruch annimmt, welcher dem Moschus- oder Ambergeruche zu vergleichen ist. Nach Nachrichten, die sich auf Amber absondernde Organe beziehen, und welche Dudley von einem Pottwalfänger Atkins mitgetheilt erhalten hat, liegt über den Hoden, auf der Wurzel der Ruthe, ein sackförmiger Körper, fast von der Gestalt einer Ochsenblase, nur an den Enden spitzer. Man sieht an ihm zwei Canäle, wovon der eine sich verdünnt und mitten durch die Ruthe läuft, während der andere, am entgegengesetzten Ende befindliche, von den Nieren kommt. Nach der Meinung der Herren Brandt und Ratzeburg ist dieses Organ für die Harnblase zu halten. Bei Eröffnung desselben zeigt sich eine dunkelorangefarbene Flüssigkeit von Oelconsistenz, die noch stärker als die in ihr schwimmenden Amberkugeln riecht, und sowohl die Wände der Blase als auch des Canals, der durch die Ruthe läuft, färbt. Diese Amberkugeln werden nach Atkins nur bei alten Thieren, namentlich nur bei Männchen, gefunden, und sind aus schaligen Lagen zusammengesetzt, wovon sich oft einige in der Blase lostrennen, eine Bildung, wie sie auch bei den Harnsteinen vorkommt. Diese Bildung und der Fundort (die Harnblase) würden auf eine Analogie des Ambers mit den Harnsteinen führen, und vielleicht gehört der zuweilen vorkommende Amber mit schaliger Absonderung zu dieser Formation. Der im untern Ende des Darmkanals oder im Mastdarme gefundene Amber möchte als eine zweite Sorte Amber (ohne schalige Absonderung) zu betrachten sein, analog den Darmsteinen (Bezoaren) und Gallensteinen, und dieser findet sich besonders bei schwachen und abgemagerten, männlichen und weiblichen Thieren. Amber ist aber auch in einem hinter dem Rachen herabhängenden Sacke gefunden worden, und diese Beobachtung, wenn sie richtig ist, liesse vielleicht, nach der Meinung der Herren Brandt und Ratzeburg, auf eine dritte, der der Speichelsteine analoge, Modification der Amberbildung schliessen. Die Amberbildung ist also eine Krankheit der Pottwale und nicht eine der Moschus- und Bibergeilabsonderung analoge Erscheinung; den Amber findet man selbst bei erwachsenen Pottwalen nur selten, während Moschusthier und Biber ihre Stoffe stets haben.

Den grauen Amber findet man auf dem Meere, welches Afrika und das mittägige Asien umspült, in der Nähe von Madagaskar, an der Küste Koromandel, bei den Molukken und um Japan, aber auch an den Küsten von Brasilien, der Antillen, theils auf dem Meere schwimmend, theils am Ufer, theils an Felsen hängend. Er kommt gewöhnlich in Stücken unter einem Pfunde schwer vor, man erzählt aber auch von Stücken, welche 10 bis 20, ja 100 bis 200 Pfd. gewogen haben. In Froriep's Notizen, October 1826. S. 234, findet man Nachricht von einer grosse Masse Amber, die auf der Insel New-Providence dadurch aufgefunden worden, dass ein Matrose sich auf einen Block, den er für einen Stein hielt, setzte, um zu schlafen, und als er wieder aufstehen wollte, seine Beinkleider angeklebt fand. Nichts ahnend kehrte er auf das Schiff zurück, wo der starke Geruch einem seiner Kameraden auffällt, welcher, da der erstere nicht gemeinschaftlich den für Ambra erkannten Block aufsuchen wollte, denselben allein fand und ihn an den Capitain eines Kauffahrteischiffes verkaufte, von welchem er noch durch mehrere Hände gegangen und endlich in England für 2500 Pfund Sterling (86 Schillinge für die Unze) verkauft worden ist. Das

Digitized by Google

grösste Stück Amber ist aber das, welches, wie Rumpf erzählt, der amsterdamer orientalischen Gesellschaft gehört, 182 Pfund (2912) Unzen) gewogen und einen Werth von 116,400 holländischen Gulden gehabt hat.

Der graue Amber, aus unregelmässigen, rundlichen, aus verschiedenen Lagen gebildeten Stücken bestehend, ist eine feste Substanz von grauer Farbe, mit gelben und schwarzen Flecken durchsprengt; er ist undurchsichtig, matt auf dem Bruche, leichter als Wasser und hat einen solchen Grad von Zähigkeit, dass er sich zwar brechen, aber nicht zerreiben lässt. Durch die Wärme der Hand, in der der Amber lange gehalten wird, muss er weich und biegsam werden. Eine glühende Nadel muss ohne grossen Widerstand durchgehen, an derselben nichts kleben bleiben und aus der Oeffnung ein wohlriechendes Oel schwitzen; er schmilzt bei der Hitze des siedenden Wassers und fliesst wie ein Oel, in grösserer Hitze verflüchtigt er sich in Gestalt eines weissen Dunstes; an der Flamme lässt er sich leicht entzünden und verbrennt, ohne eine Spur von Asche zu hinterlassen. Der Amber hat einen milden, besonders in der Wärme ungemein lieblichen, eigenthümlichen, einigermassen der Benzoë ähnlichen Geruch und fast keinen Geschmack. Spec. Gew. = 0,9086. Ist auch in den fetten und ätherischen Oelen auflöslich.

Der Amber ist oft chemisch untersucht worden. Juch (Berl. Jahrb. 1797. S. 144) erhielt, als er 30 Gran Amber mit 1 Unze Wasser bis zur Hälfte Wasser abdestillirte, 4 Gran eines auf dem Wasser schwimmenden, höchst angenehm riechenden Oels von hellgelber Farbe. Bucholz (Trommsd. J. XVIII. 1. S. 28) erhielt zwar nur ein sehr wohlriechendes Wasser, aber doch dabei schwache Spuren eines Oelhäutchens; Val. Rose (Berl. Jahrb. 1797. S. 167) aber gar nur ein fades Wasser ohne allen Ambergeruch, was wahrscheinlich an dem Alter des angewandten Ambers gelegen hat. Uebrigens hängt das Geruchsprincip mit dem fixen Theile des Ambers so innig zusammen, dass auch der Rückstand nach der Destillation den Geruch noch in hohem Grade besitzt, welches sich jedoch auch bei mehrern andern Körpern findet.

Abgesehen von diesem flüchtigen Riechstoffe ist nach Bucholz der Amber als ein Stoff ganz eigner Art anzusehen und Amberstoff (Ambreine) zu nennen. Um diesen Stoff rein darzustellen, kocht man den Amber mit Weingeist und filtrirt, wo das Amberfett herauskrystallisirt, von dem man durch Abdampfen und Erkalten noch mehr erhält, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Es besteht dann aus höchst zarten, glänzend weissen, büschelförmig zu Warzen vereinigten Nadeln, und scheint das Mittel zwischen dem Wachse und dem Harze zu halten, sich aber dem Harze dadurch zu nähern, dass es sich in grösserer Menge als das Wachs in Alkohol auflöst. Nach den Versuchen der Herren Pelletier und Caventou (Trommsd. N. J. IV. 2. S. 333) ist er eine dem Gallensteinfette analoge Substanz.

Mit concentrirter Salpetersäure bildet das Amberfett einen klumpigen Teig, löst sich dann beim Erhitzen, färbt sich unter Entwickelung von Salpetergas erst graulich, dann hellgelb und ist in eine eigenthümliche Säure, die Amberfettsäure oder Amberinsäure, verwandelt. Mit 2 Th. Kali und 4 Th. Wasser lässt es sich selbst durch achtstündiges Kochen nicht saponificiren. In Aether, flüchtigen und fetten Oelen ist das Amberfett auflöslich.

Nach John (Berl. Jahrb. XIX. S. 99) hat der Amber folgende Bestandtheile: Amberfett 85,0; in Wasser und Weingeist lösliche, säuerlich-süsse balsamische Materie, welche Benzoësäure zu enthalten scheint, 2,5; in Wasser lösliche braune Materie mit Benzoësäure und Kochsalz ungefähr 1,5; Verlust 11,0.

Bucholz konnte keine Benzoesäure finden; auch Ure untersuchte zwei verschiedene Stücke Amber; in dem einen fand er Benzoësäure, in dem andern

Digitized by Google

nicht. Bouillon-Lagrange (Trommsd. J. XII. 2. S. 250) behauptet, dass die geistige Tinctur des Ambers, aus der sich das Amberfett abgesetzt hat, noch einen bedeutenden Gewichtstheil Harz enthalte.

Im reinsten Zustande erscheint der Amber nach Proust honiggelb und gleichförmig und enthält nur eine Spur fremder Beimischung; in dem gemengten Zustande aber, in welchem er gewöhnlich vorkommt, enthält er noch einige Procent erdige und faserige Theile, letztere wahrscheinlich thierischer Abkunft, neben einem geringen Antheile einer schwarzen und braunen Substanz, die dem gewöhnlichen Amber die Farbe zu geben scheint und sich durch grosse Schwerlöslichkeit selbst in absolutem Alkohol und grössere Löslichkeit in Aether auszeichnet.

Des so hohen Preises wegen ist der Amber manchen Verfälschungen unterworfen, indem man nämlich Mischungen von Benzoë, Gummi, Mehl u. s. w. mit Moschus parfumirt. Schon das fettige Aussehen, der Geruch des erwärmten Ambers und das übrige Verhalten des ächten Ambers lassen eine solche Verfälschung erkennen, noch mehr aber die chemischen Eigenschaften, nämlich die geringe Neigung des Ambers, sich mit den Alkalien zu Seife zu verbinden, die auffallend grössere Löslichkeit in Schwefelsäure als selbst in absolutem Alkohol, doch so, dass auch der gewöhnliche Alkohol unter Mitwirkung der Wärme den Amber aufzulösen vermag, und die bedeutend grössere Löslichkeit in heissem als in kaltem Alkohol. Eine falsche Ambra hat Buchner (Repert. XXVIII. S. 264) untersucht. Sie verhielt sich wie ein Gemenge aus zerschmolzenem weissen Wachse, gepulverter Benzoë und noch einem andern grauen Pulver, welches in Alkohol unauflöslich war und gleichfalls vegetabilischen Ursprungs zu sein schien.

Der graue Amber galt sonst für eine wahre Panacee, jetzt ist er fast ganz ausser Gebrauch gekommen. Er wird selten in Pulverform, häufiger noch in der Tinctur verordnet.

Ammoniacum seu Gummi ammoniacum. *Ammoniakum oder Ammoniak-Gummi.*

(Dorema ammoniacum s. armeniacum D. Don. Umbelliferae.)

Ein Gummiharz in undurchsichtigen, aussen gelblich braunen, innen weissen Stücken oder Körnern, von Fettglanz, in der Kälte ziemlich hart, zerbrechlich, in der Wärme erweichend, oft unter sich zusammengeklebt, von einem bitterlich widrigen, etwas scharfen Geschmacke. Es ist der verhärtete Saft einer in Persien wachsenden Pflanze.

Ammoniacum seu Gummi Ammoniacum depuratum. *Gereinigtes Ammoniakum oder Ammoniak-Gummi.*

Auserlesenes Ammoniakum werde bei Winterkälte durch Reiben in ein Pulver gebracht, welches von den anhängenden Unreinigkeiten mittelst eines Haarsiebes getrennt werden muss. Bewahre es an einem nicht gar zu warmen Orte in Papier eingewickelt auf.

Dioskorides leitete den Namen *Ammoniacum* von Ammon oder Hammon, dem Jupiter der Lybier, her, dessen Tempel in der Wüste von Cyrene lag, in

Digitized by Google

dessen Umgebungen die Mutterpflanze des Ammoniakums wachse. Als die Mutterpflanze dieses afrikanischen Ammoniakums, welches nicht die jetzt officinelle Drogue war, und das in dem äussern Ansehen zwar mit dem jetzigen persischen Ammoniakum übereinstimmt, sich aber durch den Geruch unterscheidet, wird *Ferula tingitana* bezeichnet. Von Willdenow wurde *Heracleum gummiferum* als solche bezeichnet. Andere Bestimmungen gaben *Ferula orientalis*, in Griechenland, Kleinasien, Taurien, Numidien, und *Ferula Ferulago*, in Sicilien und der Barbarei einheimisch, an; sämmtlich zur Familie der Doldengewächse gehörige Pflanzen. Nach einer neuern Nachricht vom Capit. Hart zu Bombay (Froriep's Notizen, October 1826. S. 248) war die Mutterpflanze, gleichfalls eine Doldenpflanze, hauptsächlich in der Ebene zwischen Yorda, Kaust und Kumischa in der Provinz Vauk einheimisch, erreichte eine Höhe von 7 Fuss und am untern Theile des Stengels einen Umfang von 4 Zoll. Das Ammoniak ist nach Hart darin in solcher Menge enthalten, dass bei dem kleinsten Einstiche, den man macht, es sogleich hervordringt, selbst aus den Spitzen der Blätter. Wenn die Pflanze völlig ausgewachsen ist, wird sie von unzähligen Käfern in allen Richtungen durchbohrt, worauf das ausgedrungene Gummi bald erhärtet und abgenommen, über Buschir nach Indien und von da weiter versendet wird, so dass es einen beträchtlichen Ausfuhrartikel abgiebt. Nähere Nachricht und Beschreibung mit einer Abbildung in *Transact. of the medic. Soc. of Calcutta.* Vol. I. 1825. Calcutta. Szovits (Geig. Magazin. August 1830. 139) hatte in den Steppen bei Nakhitcheran in Persien eine Pflanze gefunden, die er für die Mutterpflanze des Ammoniakgummi's hielt und *Ferula Ammoniacum* nannte. Fischer und Meyer in Petersburg (Annal. d. Pharm. 1833. VIII. 309) überzeugten sich jedoch, als sie vollständigere Exemplare der Pflanze und kleine Quantitäten des Gummiharzes erhielten, dass dieselbe von der von Don beschriebenen Pflanze bedeutend abweiche, auch das Gummiharz in Geruch und Geschmack sich wesentlich vom ächten Ammoniakum unterscheide. Die Pflanze ist von ihnen (Annal. d. Pharm. 1835. XVI. 308) als *Dorema glabrum* (*Ferula racemifera* Szovits) beschrieben worden.

Die Zweifel über die wirkliche Mutterpflanze sind endlich gehoben worden durch ein Exemplar einer Pflanze, von der einige Theile mit Tropfen des Ammoniakgummi's bedeckt waren und die von dem Major Wright bei seiner Durchreise durch Persien gesammelt und der Linné'schen Gesellschaft zu London überreicht worden war. Da es nun also ausgemacht ist, dass die Pflanze im Norden von Persien und nicht in Afrika zu Hause ist, so ist Don (Buchn. Repert. XXXVII. 1831. S. 115) geneigt anzunehmen, dass der Name *Ammoniacum*, oder, wie es zuweilen geschrieben wird, *Armoniacum*, eigentlich eine Corruption von *Armeniacum* sei. Don nennt die Pflanze: *Dorema Ammoniacum.* — Eine in Persien wohnende, kräftige, krautartige Pflanze, von dem Ansehen des Opoponax. Die Blätter gross und fast doppelt gefiedert. Die Dolde traubenförmig, die Döldchen kugelig, kurzgestielt, die Blüthen stiellos, in Wolle gehüllt. Die Scheibe becherförmig epigynisch. Die Akenen (oder Merikarpien) zusammengedrückt, gerandet, mit zwei deutlichen, in der Mitte befindlichen, fadenförmigen Rippen. Die Thälerchen mit einem Saftstreifen. Die Naht mit vier Saftstreifen.

Diese Angaben über *Dorema* sind wieder etwas zweifelhaft geworden durch d'Aucher Eloy, welcher in den südlichen Provinzen Persiens zwischen Ispahan und China ein grosses Doldengewächs fand, welches einen Milchsaft ausschwitzt, den der genannte Reisende für Ammoniakum hielt, wofür auch der Umstand spricht, dass die Früchte dieses Gewächses mit denjenigen übereinstimmen, welche man häufig im Ammoniakum antrifft. Die Pflanze ist von Jaubert und Spach (Pharm. Centr.-Bl. 1843. 237) unter dem Namen *Diserneston gummiferum*,

Digitized by Google

zu den Umbelliferen gehörig, beschrieben worden; sie wächst im südlichen Persien, wird beträchtlich hoch und schwitzt Ammoniakum aus, welches sich in kleinen Massen, besonders in den Achseln der Döldchen, ansammelt. Wenn sie auch nicht die einzige Mutterpflanze ist, so wird sie doch, diesen Angaben zufolge, vorzugsweise zur Gewinnung des Ammoniakums benutzt. Es fragt sich nur, in welchem Verhältnisse *Dorema* und *Diserneston* stehen, und ob es mehr als eine einzige Gattung der Umbelliferen giebt, welche Ammoniakum liefert?

Im Handel kommen zwei Sorten Ammoniakum vor.

1) Ammoniakum in Körnern (*Ammoniacum in granis s. in lacrymis*). Es besteht aus rundlichen, im Bruche glänzenden Körnern von verschiedener Grösse, die oft allein vermöge ihrer Klebrigkeit zusammenhangen.

2) Ammoniakum in Kuchen (*Ammoniacum in pane s. in placentis*). Es kommt zu uns in bedeutenden gelblichen Stücken, welche mit vielen weissen Körnern (je mehr, desto besser ist die Sorte) durchstreut sind. Es ist nicht so rein, als das vorige, häufig mit Sand, kleinen Holzspänen und einem dem Dill ähnlichen Samen vermengt.

Die erste Sorte verdient wegen ihrer Reinheit den Vorzug, die zweite kann zur Bereitung von Pflastern angewandt werden. Ganz verwerflich aber ist das dunkelbraune, sehr klebrige, keine weissen Körner (Mandeln) enthaltende Gummi, welche bisweilen durch weisses Pech ersetzt werden sollen, eine Verfälschung jedoch, die durch den mangelnden Geruch der weissen Stücke leicht erkannt werden kann. Von den zufällig beigemengten Unreinigkeiten kann es bei seiner grossen Sprödigkeit in der Winterkälte leicht durch Pulvern gereinigt werden.

Bucholz (Taschenb. 1809. S. 170) erhielt, als er über 1000 Gran Ammoniakum 4 Unzen Wasser abdestillirte, eine wasserhelle Flüssigkeit, auf deren Oberfläche sich eine sehr dünne ungefärbte Oelhaut befand, von durchdringendem Geruche nach Ammoniakum. Calmeyer (Trommsd. J. XVII. S. 82) nahm eine grössere Quantität Ammoniakum und Wasser, welches bereits über Ammoniakum abgezogen war, und erhielt nun auf der Oberfläche des Destillats deutlich erkennbare Oeltheile. J. F. Hagen (Berl. Jahrb. 1815. S. 95) zog über 16 Unzen Ammoniakum Wasser ab, schüttete zu dem Destillate aufs Neue eben so viel frisches Ammoniakum und erhielt jetzt über 1 Drachme ätherisches Oel von gelblicher Farbe, penetrantem Geruche und einem anfangs milden, nachher aber ekelhaft bittern Geschmacke. Mit Wasser zusammengerieben erhält man eine Milch, aus der sich bald einige Harztheile ausscheiden. Mit Alkohol ausgezogen liefert das Ammoniakum eine klare, gelbbraune Tinctur; wird von dieser der Weingeist abgezogen, so riecht und schmeckt dieser stets nach Ammoniakum. Nach dem völligen Verdunsten des Alkohols bleibt nach dem Erkalten ein blass bräunlich-gelbes, ziemlich klares und durchsichtiges, etwas zähes Harz zurück, das sich in absolutem Alkohol bis auf einige Flocken Gummi völlig wieder auflöst. Aether lässt von diesem Harze einen kleinen Theil ungelöst, den jedoch absoluter Alkohol leicht wieder aufnimmt. Das vom Aether aufgelöste und nach dem Verdunsten desselben zurückbleibende Harz ist vollkommen durchsichtig, von gelbbrauner Farbe und leicht zerreiblich, in Terpenthin- und Olivenöl auflöslich, bitter von Geschmacke und verhält sich in jeder Rücksicht wie ein gewöhnliches Harz.

Das durch absoluten Alkohol erschöpfte Ammoniakum zeigte sich nach Bucholz im feuchten Zustande gelblichweiss und undurchsichtig, beim Trocknen geht aber die Farbe nach und nach ins Bläuliche über, es wird klar, durchsichtig, dem arabischen Gummi gleich, schmeckt eben so mild und süsslich, kaum zu bemerken nach Ammoniakum, ist etwas spröder als das arabische

Digitized by Google

Gummi, löst sich in destillirtem Wasser fast gänzlich auf und lässt nur wenige aufgequollene weissliche Flocken, dem aufgequollenen Saleppulver nicht unähnlich, zurück, die getrocknet sehr viel Aehnlichkeit mit einem getrockneten Traganthschleime haben, zuletzt eine schwarzbraune Farbe annehmen und auch in siedendem Wasser fast ganz unauflöslich sind.

Da dieser Stoff im feuchten, nicht getrockneten Zustande, gleich nach vollendeter Ausziehung durch Alkohol, sich in kaltem Wasser sehr leicht und vollständig auflöste, so ist Bucholz geneigt, ihn als einen beim Austrocknen durch den Zutritt des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft unauflöslich gewordenen Schleimstoff anzusehen. Als ein glutinöser oder eiweissartiger Stoff ist er nicht zu betrachten, da er auf glühenden Kohlen keinen stinkenden, dem brennenden Horne ähnlichen Geruch verbreitete.

Bei der trocknen Destillation erhielt Bucholz, ausser Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas, zuerst ein braungelbes dünnes Oel, welches zwar schon brenzlich, aber doch noch stark nach Ammoniakum roch, ferner ein schwarzbraunes, dickflüssiges, stark brenzlich riechendes, etwas Ammoniakum haltiges Oel und eine wässrige saure Flüssigkeit, die grösstentheils schon mit dem dünnen Oele übergegangen war und aus wässriger brenzlicher Essigsäure mit etwas Ammoniakum bestand. Die rückständige Kohle hatte einen Glanz wie Gagat, war leicht zerbrechlich und blättrig, etwas schwer einzuäschern und enthielt kohlensaures Kali, kohlensauren Kalk, phosphorsauren Kalk, Thonerde, Eisenoxyd eine Spur, Quarzkörner.

Braconnot (Trommsd. J. XVIII. 1. S. 149) zog Salpetersäure über Ammoniakum ab und erhielt eine gelbe, harzartige Substanz, welche sich während der Arbeit auflöste. Nach dem völligen Eindicken blieb ein bitterer harziger Stoff von einem sehr reinen Gelb zurück, der bei einer sehr gelinden Wärme schmelzbar war, sich mit den Alkalien verband, in Alkohol und in kochendem Wasser auflöslich war, sich aber aus letzterm beim Erkalten ausschied; auch in kaltem Wasser sich zu einem grossen Theile auflöste und ihm eine gelbe Farbe mittheilte, welche sehr stark an den Fingern hängen blieb, mit vieler Leichtigkeit an Seide und Wolle haftete und sehr dauerhaft war.

Auch Hatchett erhielt bei Behandlung des Ammoniakgummi's mit Salpetersäure ähnliche Resultate.

100 Theile Ammoniakgummi enthalten

	nach Bucholz	Braconnot	Calmeyer	
Harz	72,0	70,0	53,0	wovon ein kleiner Theil
Gummi oder Schleimstoff	22,4	18,4	37,2	in Aether unauflöslich war.
Glutenartigen Stoff . . .	1,6	4,4	—	
Wasser	—	6,0	—	
Holzfaser, Sand u. dergl. .	—	—	9,8	
Verlust	4,0	1,2	—	
	100,0	100,0	100,0	

Zum innern Gebrauche des Ammoniakums ist die Pillenform die zweckmässigste; zur Ammoniakmilch ist es vortheilhaft, auf 2 Theile Ammoniakgummi 1 Theil Schleim von arabischem Gummi oder das Gelbe vom Ei zuzusetzen. Soll diese Milch mit Decocten bereitet werden, so müssen diese erst völlig erkaltet sein.

Digitized by Google

Ammoniacum carbonicum. *Kohlensaures Ammoniak.*

(Ammonium carbonicum. Alkali volatile. Carbonas ammonicus *Flüchtiges Laugensalz.*)

Ein Salz in weissen Massen, die auf der Oberfläche bald mit Pulver beschlagen, an der Luft endlich völlig zerfallen, Schlund und Nase beim Einathmen stark reizend, von scharfem alkalischen Geschmacke, im Feuer völlig sich verflüchtigend, in zwei Theilen Wasser auflöslich. Besteht aus Ammoniak und Kohlensäure. Es sei frei von Metallen und fremden Salzen. Wird in chemischen Fabriken bereitet. Es werde in aufs Beste verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Das flüchtige Laugensalz führt den gewöhnlichen Namen Ammoniak, weil es einen Bestandtheil des *Sal ammoniacum*, Salmiak, ausmacht, dessen wahrscheinliche Ableitung dort wird angegeben werden.

Dieses Alkali kommt in der Natur selten fertig gebildet vor; mit Salzsäure und Schwefelsäure verbunden findet man es in einigen Seen und vulcanischen Producten. Fast ausschliesslich erhält man es aus organischen, besonders aus thierischen Substanzen, durch trockne Destillation, und ein solches, aus faulem Harne im flüssigen Zustande geschieden, kannte bereits LULL im 13. Jahrhunderte als Harngeist (*Spiritus urinae*). Allein das hierdurch erlangte Ammoniak ist ganz unrein und wird vorzüglich zur Bereitung des Salmiaks benutzt. Ausserdem bildet sich auch Ammoniak zuweilen im Lebensprozesse der Pflanzen und Thiere, und wenn thierische, überhaupt stickstoffhaltige Körper faulen, oder mit andern Alkalien oder alkalischen Erden behandelt werden. Es findet sich auch als Bestandtheil mehrerer Mineralien, mancher Alaun- und Eisenerze, endlich wird das Ammoniak oft aus seinen Bestandtheilen auf chemischem Wege gebildet, und das Zusammentreten derselben zu Ammoniak ist auf die zahlreichsten und verschiedenartigsten Weisen möglich. (Vergl. HOLLUNDER in KASTN. Archiv XII. S. 399, COLLARD DE MARTIGNY in BRAND. Archiv XXVIII. S. 113, und auch in diesem Commentare *Acidum nitricum*.)

Die Gewinnung des festen kohlensauren Ammoniaks aus dem Salmiak durch Pottaschenkali kannte schon BASILIUS VALENTINUS gegen das Ende des 15. Jahrhunderts; später haben PARACELSUS und VAN HELMONT die Kenntnisse darüber erweitert.

In den Fabriken wird das kohlensaure Ammoniak auch wohl aus animalischen Substanzen, durch trockne Destillation, oder auch aus faulem Harne, wo die Erzeugung dieses Salzes durch die Zersetzung des Harnstoffs bedingt ist, gewonnen, in welchen Fällen aber das erhaltene Sublimat durch wiederholte Sublimationen mit Kreide noch gereinigt werden muss; gewöhnlicher aber ist die Ausscheidung desselben aus dem Salmiak durch Kreide. Die getrocknete feingeriebene Kreide (1 1/4 Th.) wird mit dem trocknen pulverisirten Salmiak (1 Th.) genau durchs Zusammenreiben gemengt, in eine nicht zu grosse Retorte gebracht, deren Hals aber so weit als möglich sein muss, um mit ihr eine ebenfalls weithalsige Vorlage bequem in Verbindung bringen zu können; der Hals der letztern muss so weit sein, dass man mit entblösstem Arme bequem bis auf den Boden derselben gelangen kann, um das an die Seitenwände der Vorlage oft sehr fest sich anlegende Salz herausnehmen zu können. Hat man eine gläserne Retorte angewandt, so wird sie ins Sandbad gebracht und völlig

Digitized by Google

mit Sand umschüttet; eine irdene Retorte ist vortheilhafter, weil man diese ins offene Reverberirfeuer bringen kann, wobei viel Feuerung und, wegen der schnelleren Beendigung der Arbeit, auch Zeit erspart wird. Man verbindet die Retorte luftdicht mit der gläsernen Vorlage, welches hier am besten mit einem aus weissem Bolus und Wasser verfertigten Teige geschieht, den man auf Leinwandstreifen streicht, mit diesen die Fugen zwischen Retorte und Vorlage luftdicht belegt und mit Bindfaden noch fest einschnürt. Man fängt, wie bei jeder Sublimation, wenn das Zerspringen der Gefässe vermieden werden soll, mit gleichförmigem schwachen Feuer an, welches nach und nach verstärkt wird. Die innern Wände der Vorlage werden mit einem weissen Salzanfluge bedeckt, welcher immer dichter wird, zugleich geht eine kleine Quantität wässriger Flüssigkeit über, welche von der dem Salmiak und der Kreide noch anhängenden Feuchtigkeit herrührt. So lange noch Ammoniak übergeht, ist die Vorlage merklich warm, welches von den aus der Retorte übergehenden Dämpfen herrührt, die bei der niedern Temperatur der Vorlage sich verdichten, den Wärmestoff absetzen und als concretes kohlensaures Ammoniak erscheinen. So lange also diese zwar nicht hohe, aber doch von der äussern Luft beträchtlich verschiedene Temperatur der Vorlage stattfindet, ist die Arbeit noch nicht beendigt, und sie ist erst dann als beendigt anzusehen, wenn beim starken Glühen der Capelle, oder des untern Theils der irdenen Retorte im Reverberirfeuer, die Temperatur der Vorlage nicht beträchtlich erhöht wird. Doch darf man diesen Feuergrad nicht eher anwenden, als bis man aus der Menge des schon übergegangenen Salzes nur noch auf eine kleine rückständige Quantität schliessen kann, weil sonst durch die schnelle und häufige Entwickelung der Dämpfe die Gefässe zersprengt werden können. Man findet dies schon bei allmähliger Verstärkung des Feuers, wobei die Temperatur der Vorlage zugleich stufenweise erhöht wird, wenn die Arbeit noch nicht beendigt ist; in diesem Falle muss die Feuerung sogleich wieder gemässigt werden. Um sich zu überzeugen, ob während der Arbeit das Lutum völlig luftdicht ist, kann man eine mit concentrirter Salzsäure befeuchtete Glasröhre oder irgend einen andern damit befeuchteten Körper in die Nähe des Lutums bringen, wo dann, wenn wirklich ein kleiner Theil des dunstförmigen Ammoniaks durch die Fugen dringt, sichtbare weisse Wolken entstehen. Im Anfange ist die Oeffnung bisweilen kaum bemerkbar, nach und nach erweitert sie sich aber, wo dann mehr Ammoniak entweicht; in diesem Falle muss das Feuer gemindert werden, ehe man an ein genaues Verschliessen der Oeffnung denkt. Nach beendigter Arbeit wird die Geräthschaft auseinandergenommen, das kohlensaure Ammoniak von den Seitenwänden der Vorlage abgelöst und in fest verschlossenen Gläsern aufbewahrt. In der Retorte findet sich Chlorcalcium, salzsaure Kalkerde.

In England wird das kohlensaure Ammoniak aus einer länglichen Sublimirpfanne übergetrieben, welche unbedeckt quer über dem Roste liegt und blos zur Seite eine Oeffnung hat, woran eine Röhre tritt, die zunächst der Pfanne aus Eisen und nachher aus Blei besteht; das andere Ende der Röhre geht in einen Recipienten von Blei, dessen oberes Ende von einem festen lutirten Deckel, in der Art eines Schachteldeckels, bedeckt ist. Diese Sublimation in einen bleiernen Recipienten ist die Ursache von einem Bleigehalte, welchen man an dem englischen kohlensauren Ammoniak bemerkt hat (s. hierüber das königl. Ministerialrescript in den Berl. Jahrb. XXII. S. 348, ferner Taschenb. für 1820. S. 287), welcher sich als ein grauer Ueberzug oder als grauliche Flecken zu erkennen giebt, selten in das Salz selbst hineindringt und daher schon durch vorsichtiges Abschaben grossentheils entfernt werden kann. Allmählig geht das metallische Blei in kohlensaures Bleioxyd über.

Digitized by Google

Das kohlensaure Ammoniak ist, dem Obigen zufolge, das Sublimationsproduct aus Chlorammonium, Salmiak, $\dot{N}H^4Cl$, und kohlensaurer Kalkerde, $\dot{C}a\ddot{C}$. Es könnten nun hieraus durch gegenseitigen Austausch der Bestandtheile entstehen: neutrales kohlensaures Ammoniumoxyd, $\dot{N}H\ddot{C}$, aus den flüchtigen Bestandtheilen der beiden Salze gebildet, und Chlorcalcium, $CaCl$; indessen ist der Vorgang nicht so einfach, sondern aus 3 Aeq. Chlorammonium und 3 Aeq. kohlensaurer Kalkerde entstehen 1 Aeq. $^2/_3$ kohlensaures Ammoniumoxyd, 1 Aeq. Ammoniak, 1 Aeq. Wasser und 3 Aeq. Chlorcalcium, nämlich

aus $3\dot{N}H Cl + 3\dot{C}a\ddot{C}$ entstehen

$(\dot{N}H)^2\ddot{C}^3 + NH^3 + \dot{H}$ und $3CaCl$.

(Ueber Ammoniak und Ammonium siehe: *Liquor Ammonii caustici.*)

Das neutrale kohlensaure Ammoniumoxyd, $\dot{N}H\ddot{C}$, scheint nämlich nicht in fester Form existiren zu können, und bei allen in der Absicht angestellten Versuchen, dieses Salz darzustellen, haben sich Ammoniak und Wasser verflüchtigt und das Salz mit der grössern Menge Kohlensäure blieb zurück. Diese Erfolge treten dann auch bei dem Sublimationsprozesse ein und das sich in fester Form ansetzende Salz ist das $^2/_3$ kohlensaure Ammoniumoxyd, $(\dot{N}H)^2\ddot{C}^3$, welches sich auch als $\dot{N}H\ddot{C} + \dot{N}H\ddot{C}^2$ bezeichnen lässt, d. h. als eine Verbindung von neutralem und zweifach kohlensaurem Ammoniumoxyd. Dieses letztere, nämlich $\dot{N}H\ddot{C}^2$, bildet sich leicht, wenn man das gewöhnliche Salz an der Luft liegen lässt, so lange es noch nach Ammoniak riecht. Auch wenn man das Salz in Wasser aufgelöst der freiwilligen Verdunstung überlässt, so erleidet es eine ähnliche Veränderung, indem Ammoniak mit dem Wasser ($\dot{N}H = NH^3 + \dot{H}$) weggeht, und zweifach kohlensaures Ammoniumoxyd in Krystallen anschiesst, welche vollkommen isomorph (von gleicher Gestalt) sind mit zweifach kohlensaurem Kali. Dieses Salz ist minder löslich, es erfordert nämlich 8 Th. kalten Wassers, schmeckt nicht alkalisch und reagirt kaum merklich alkalisch. Es ist $\dot{N}H\ddot{C} + \dot{H}\ddot{C} = 99{,}306$, und giebt bei der Analyse 21,60 Ammoniak, 55,73 Kohlensäure und 22,67 Wasser, von welchem letzteren aber die Hälfte zur Constitution des Ammoniumoxydes gehört, und die andere Hälfte als mit der Kohlensäure in chemischer Verbindung befindlich angenommen werden muss. Durch die zum Theil unbeabsichtigte Bildung dieses Bicarbonats bei sorgloser Aufbewahrung des $^2/_3$ kohlensauren Ammoniaks erklären sich die verschiedenen Angaben über das wechselnde Verhältniss der Bestandtheile in dem festen officinellen Salze von Davy (Klaproth's chem. Wörterb. Suppl. Bd. III, 624), von Th. Martius (Bucholz. Repert. XV, 74), zum Theil soll dem in England bereiteten Salze, welches sich durch seine Festigkeit auszeichnet, der starke Zusammenhang seiner Krystalle durch künstliche Behandlung und zwar auf Kosten seines Ammoniakgehalts ertheilt werden, so dass es nur 25 Proc. Ammoniak enthält, die übrigen 75 Proc. aber Kohlensäure und Wasser sind, so dass dieses Salz viel Bicarbonat enthält. Dieser bedeutende Zusatz wird dem gewöhnlichen kohlensauren Ammoniak dadurch ertheilt, dass man das lockere Sublimat mit durch Kohlensäure gesättigtem Wasser anfeuchtet, nachdem man es zuvor in starke, weite und weitmündige Flaschen geschüttet hat. Nach einigen Minuten drückt man es mittelst einer Mörserkeule fester ein, füllt die Flaschen ganz an, tröpfelt noch etwas kohlensaures Wasser darauf und lässt sie im kalten Keller leicht bedeckt stehen, worauf sie verstopft, verschlossen und zur Versendung bereit gehalten werden.

Digitized by Google

Das officinelle kohlensaure Ammoniak bildet ein völlig weisses, vollkommen trocknes Salz, das gemeiniglich in Massen vorkommt, die ein faserig krystallinisches Gefüge haben und sehr hart sind, an der Luft aber effloresciren und zerfallen. Es ist, wie erwähnt $(\dot{N}H^4)^2\ddot{C}^3 = \dot{N}H\ddot{C} + \dot{N}H\ddot{C}^2 = 1483{,}217$, und enthält nach der Rechnung in 100 Th.: Ammoniak 28,92, Kohlensäure 55,91, Wasser 15,17. Bei nachlässiger Aufbewahrung verflüchtigt sich ein Theil Ammoniak und es bleibt das zweifache Salz zurück. Ein solches Salz wird, als weniger Ammoniak enthaltend, eine geringere Menge Säure zu seiner Sättigung bedürfen, was auf pharmaceutische Zubereitungen von Einfluss ist. Das gewöhnliche kohlensaure Ammoniak zeigt einen sehr starken ammoniakalischen Geruch, der aber nichts unangenehmes Brenzliches besitzen darf. Erhitzt muss es sich vollständig verflüchtigen, ohne den geringsten Rückstand zu lassen; bleibt ein Rückstand, oder wird der Platinlöffel während der Verflüchtigung schwarz, so ist das Salz nicht rein. In Wasser muss es sich vollkommen auflösen und eine völlig farblose Auflösung geben, die mit Silberauflösung einen Niederschlag erzeugt, der in Salpetersäure vollkommen wieder auflöslich sein muss, sonst enthält es Salmiak; Chlorkalium und Chlornatrium bleiben schon bei dem Verflüchtigen zurück. Schwefelsaure Salze werden durch den Niederschlag angezeigt, welcher in der mit Salzsäure saturirten Ammoniakauflösung durch Barytsolution hervorgebracht wird. Die mit Salpetersäure oder Essigsäure neutralisirte Auflösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser und durch Blutlaugensalz keine Trübung, Fällung oder Färbung erleiden, sonst deutet dieses einen Metallgehalt an.

Das kohlensaure Ammoniak wird für sich selten in Pulverform verordnet, es geht aber in mehrere Präparate ein.

Ammoniacum carbonicum pyro-oleosum. *Brenzlichöliges kohlensaures Ammoniak.*

(Ammonium carbonicum pyro-oleosum. Sal volatile Cornu Cervi. *Flüchtiges Hirschhornsalz.*

Nimm: Zerriebenes *kohlensaures Ammoniak acht Unzen.*
Tröpfle allmählig darauf
Thierisches ätherisches Oel zwei Drachmen.
Mische sie durch Reiben genau. Es sei ein etwas gelbes Pulver, welches in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt werden muss.

Das brenzlich-ölige kohlensaure Ammoniak ist schon seit geraumer Zeit bekannt, als man nämlich die Producte der Verbrennung thierischer Körper einer genauen Untersuchung zu unterwerfen anfing. Man gewann es vorzugsweise durch die trockne Destillation des Hirschhorns, daher es den Namen flüchtiges Hirschhornsalz erhielt.

Am vortheilhaftesten wendet man zu der trocknen Destillation eine eiserne tubulirte Retorte an, welche man mit thierischen Theilen, als Hufen von Pferden, Kühen, Schafen, Hörnern, Knochen u. s. w. bis zum vierten Theile anfüllt und hierauf den Tubulus mit einem aus gestossenen Schmelztiegelscherben oder Sand und Bolus gefertigten Teige völlig luftdicht verstreicht. Man mauert die Retorte in einen Reverberirofen und verbindet den Hals derselben mit einer schicklichen Vorlage ebenfalls luftdicht, doch muss für eine Oeffnung gesorgt werden, durch

Digitized by Google

welche die während der Destillation erzeugten Gasarten entweichen können. Dies kann nun bei einer tubulirten Vorlage leicht geschehen, wenn man in den Tubulus derselben den kürzeren Theil einer zweischenkligen Röhre kittet, deren anderer Theil in ein Gefäss mit Wasser oder bei Bereitung im Grossen noch besser unter den Rost des Feuerraums geleitet wird, indem die sich entwickelnden Gasarten dann verbrennen, und auf diese Weise zur Ersparung des Brennmaterials beitragen. In diesem Falle bedient man sich einer blechernen Röhre, welche mit der Vorlage verbunden ist.

Man giebt im Anfange nur sehr mässiges Feuer, das nur nach und nach etwas verstärkt wird. Es erscheint in der Vorlage ein weisser Anflug, welcher bei seiner Vermehrung immer mehr ins Gelbe fällt. Zugleich geht eine wässrige Flüssigkeit nebst einem braunen übelriechenden empyreumatischen Oele über. Es entbinden sich Gasarten, welche viel empyreumatisches Oel in Dunstform mit sich fortführen, und dadurch nicht nur den sehr ekelhaften Geruch, sondern auch einen beträchtlichen Verlust an Oel veranlassen. Grösstentheils kann man dies verhindern, wenn man die gasförmigen Flüssigkeiten durch Wasser streichen lässt, in welchem das meiste Oel sich abkühlt und in tropfbarer flüssiger Form über dem Wasser schwimmt. Oft entweicht auch eine nicht unbeträchtliche Menge des Salzes in Dunstform, welches auch von dem Wasser aufgenommen wird. Dieses erreicht man vollständig, wenn man das Gas durch drei Flaschen streichen lässt. Die Feuerung wird so lange fortgesetzt, bis die Vorlage warm wird, wo zuletzt das Feuer bis zum Glühen der Retorte verstärkt, und so lange damit fortgefahren wird, bis die von Neuem erwärmte Vorlage bei diesem Feuersgrade sich wieder abkühlt. Jetzt ist die Destillation als beendigt anzusehen. Man lässt daher Alles erkalten.

Die Flüssigkeit enthält kohlensaures Ammoniak mit empyreumatischem Oele verunreinigt (*Liquor Ammonii pyro-oleosi*), das Oel ist das *Oleum animale foetidum*. Das im obern Theile der Vorlage angeflogene Salz enthält sehr viel empyreumatisches Oel beigemengt, und muss, wenn es gereinigt werden soll, mit der doppelten Menge trocknem weissen Bolus, dessen Thonerde das Oel mechanisch bindet, zurückhält und nur den ätherischen Theil desselben entlässt, gemengt und einer nochmaligen Sublimation im Sandbade unterworfen werden, wozu man sonst, doch weniger passlich, das Salz mit gleichen Theilen Kreide zu mengen pflegte. Das jetzt gewonnene Sublimat war das bisherige officinelle Präparat. Der Rückstand in der Retorte von der ersten Destillation ist die thierische Kohle (*Ebur ustum nigrum*).

Die thierischen Substanzen sind aus denselben entfernten Bestandtheilen, wie die vegetabilischen, zusammengesetzt, d. h. aus Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff, zu denen hier aber noch der Stickstoff kommt, ein Bestandtheil, welcher sich weniger häufig und in bei weitem geringerer Menge im Pflanzenreiche findet, wogegen er im Thierreiche einheimisch ist. Durch das Zusammentreten dieser Bestandtheile in verschiedenen Verhältnissen werden nun auch die verschiedenen Producte der trocknen Destillation gebildet, und da das Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff besteht, so kann es auch nur da gebildet werden, wo Stickstoff zu den letzten Bestandtheilen des zerstörten Körpers gehört. Daher eignen sich nur thierische Substanzen zur Gewinnung des Ammoniaks, indem der Stickstoff in denjenigen vegetabilischen Stoffen, wo er sich findet, doch meistens nur in geringer Menge vorhanden ist, so dass das etwa erzeugte Ammoniak in der zugleich mit erzeugten Essigsäure aufgelöst wird. Das Ammoniak ist demnach hier Product, nicht Educt, wie bei der Zerlegung des Salmiaks durch Kreide. Auch bildet sich bei der trocknen Destillation thie-

Digitized by Google

rischer Stoffe aus dem Kohlenstoffe, Stickstoffe und Wasserstoffe bald mehr, bald weniger Blausäure, welche sich in der ammoniakalischen Flüssigkeit findet.

Das sublimirte Hirschhornsalz bildet gelblich weisse Massen, ähnlich dem reinen kohlensauren Ammoniak, es riecht aber und schmeckt unangenehm nach dem ätherisch-thierischen Oele; es löst sich in Wasser etwas schwieriger auf als das reine kohlensaure Ammoniak. Gegen die Reagentien, mit denen man die Reinheit des Präparats prüft, verhält es sich wie das vorige. Es ist von dem reinen kohlensauren Ammoniak nur durch den Gehalt an ätherischem brenzlichen thierischen Oele verschieden, dessen Gehalt jedoch etwas verschieden ausfallen kann. Man hat daher, um ein stets gleichförmiges Präparat zu erhalten, vorgeschlagen, 32 kohlensaures Ammoniak mit 1 Th. ätherischem thierischen Oele zu mischen, und das Ganze bei mässigem Feuer zu sublimiren. Unsere Pharmakopöe hat diese Vorschrift aufgenommen, jedoch nur innige Mischung, nicht Sublimation verlangt. Aufbewahrung in gut verschlossenen Gefässen ist hier eben so nothwendig, wie bei dem vorigen Salze.

Man giebt dieses Salz in Pulver- und Pillenform, auch wohl in Tropfen und Mixturen, wobei man sowohl Säuren als erdige und metallische Salze, die durch dasselbe zersetzt werden, zu vermeiden hat.

Ammoniacum cuprico-sulphuricum. *Kupfer – schwefelsaures Ammoniak.*

(Cuprum sulphurico-ammoniatum. Cuprum ammoniacale. Sulphas cupricus ammoniacalis.)

Nimm: *Zerriebenes reines schwefelsaures Kupfer eine Unze.*
Schütte es in ein Glas und setze hinzu
Aetzammoniakflüssigkeit drei Unzen.

In dem verschlossenen Gefässe werden sie geschüttelt, bis das schwefelsaure Kupfer verschwunden ist.

Zu der durch Fliesspapier filtrirten Flüssigkeit giesse hinzu
Höchstrectificirten Weingeist sechs Unzen,
und schüttele.

Den dadurch entstandenen krystallinischen Niederschlag sondere durch ein Filtrum ab, trockne ihn zwischen Fliesspapier ohne Wärme, und bewahre ihn in einem gut zu verschliessenden Gefässe vorsichtig auf.

Es sei ein krystallinisches Pulver, von gesättigt himmelblauer Farbe, in der Luft leicht zerfallend, und mit anderthalb Theilen Wasser muss es eine klare Auflösung geben.

Die Zeit der Entdeckung und der Name des Entdeckers dieses Arzneimittels lassen sich nicht mit Gewissheit angeben. Boerhaave hat eine Auflösung des Kupfers in Aetzammoniakflüssigkeit angewendet. Weissmann gab 1757 die erste wiewohl unzweckmässige Vorschrift zu Bereitung des Kupfersalmiaks. Acoluth machte 1790 ein sehr zweckmässiges Verfahren bekannt, welches 1808 von Bucholz sehr bewährt gefunden und noch verbessert wurde, und welches auch bei den späteren Vorschriften zum Grunde gelegt worden ist.

Digitized by Google

Man zerreibt reines schwefelsaures Kupferoxyd, schüttet es in ein Glas und setzt so viel Aetzammoniakflüssigkeit hinzu, dass das Salz aufgelöst wird, was durch Umschütteln befördert wird, wozu ungefähr 3 Th. erforderlich sein werden. Setzt man die Aetzammoniakflüssigkeit allmählig zu dem Kupfersalze, so wird dasselbe zersetzt und anfänglich ein Niederschlag ausgeschieden, der aber durch mehr zugesetztes Ammoniak wieder aufgelöst wird; es bildet sich nämlich ein auflösliches Doppelsalz. Die dunkelblau gefärbte Auflösung wird klar filtrirt und mit der vorgeschriebenen Menge Alkohol übergossen, und geschüttelt, wobei dasselbe sogleich dem Salze das Wasser, in welchem es aufgelöst war, entzieht, so dass es, als in einer weingeistigen Flüssigkeit unauflöslich, in kleinen Krystallchen ausscheidet, die man nach Vorschrift weiter behandelt. Dieses Salz kann aber auch in schön ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Hierzu bringt man die ammoniakalische Auflösung in ein verschliessbares cylindrisches Glas, worauf man den starken Alkohol behutsam aufgiesst, so dass derselbe über der Auflösung stehen bleibt. So vorgerichtet stellt man das Glas bei Seite. Der Alkohol entzieht jetzt ganz allmählig dem in der Auflösung befindlichen Doppelsalze das Wasser, und das Salz scheidet nach und nach aus, und kann daher die ihm zukommende Krystallform annehmen, so dass man ½ bis 1 Zoll lange Krystalle allmählig sich bilden sieht, wobei zugleich die Auflösung von oben herunter ihre blaue Farbe verliert und ganz farblos wird. Hat der Weingeist die gehörige Stärke, oder hat man die Menge desselben vermehrt, so geht das Entfärben der Flüssigkeit bis auf den Boden des Glases herunter, so dass die von den Krystallen abgegossene weingeistige Flüssigkeit, wenn nicht überschüssiges Ammoniak vorhanden war, kaum noch etwas blau gefärbt erscheint, und also auch noch äusserst wenig von dem Salze enthält, daher in diesem Falle kein ferneres Zumischen von einer neuen Menge Alkohol erforderlich ist. Die gesammelten Krystalle werden in einer trocknen, aber nicht warmen Luft zwischen Lösch- oder Fliesspapier abgetrocknet, und zugleich in einem gutverstopften Glase aufbewahrt.

Dieses Salz bildet azurblaue, geschoben vierseitige Säulen mit abgestumpften Seitenkanten und zwei zugeschärften Seitenflächen. Es schmeckt widerlich metallisch, und ist in anderthalb Theilen Wasser auflöslich, in Alkohol unauflöslich. Bei einem grösseren Zusatze von Wasser wird es zersetzt, wobei sich basisches schwefelsaures Kupferoxyd niederschlägt und schwefelsaures Ammoniak mit überschüssigem Ammoniak in der Auflösung bleibt. An der Luft zersetzt es sich, zerfällt unter Verlust von Ammoniak zu einem grünen Pulver, und ist nicht mehr völlig auflöslich. Es besteht aus 32,58 Schwefelsäure, 32,22 Kupferoxyd, 27,89 Ammoniak und 7,31 Wasser. Die Säure und das Kupferoxyd sind folglich darin in demselben Verhältnisse wie im neutralen schwefelsauren Oxydsalze, und das Ammoniak in dem Verhältnisse, dass es 2 Mal so viel Säure als das Oxyd sättigt.

Die chemische Constitution dieses Salzes scheint noch nicht genau erkannt und bestimmt worden zu sein, denn das angegebene Verhältniss der Bestandtheile zeigt augenscheinlich, dass die Menge der Schwefelsäure lange nicht hinreichend ist, beide Basen, das Ammoniak und das Kupferoxyd, zu sättigen. Höchst wahrscheinlich wird dagegen durch eben dieses Verhältniss der Bestandtheile die Annahme, dass dieses Salz ein wahres Doppelsalz sei, aus schwefelsaurem Ammoniak und aus kupfersaurem Ammoniak, so dass das Kupferoxyd hier nicht als Base gegen die Schwefelsäure, sondern als Säure gegen das Ammoniak auftritt. Nach dem angegebenen Verhältnisse der Bestandtheile ist dieses Salz zusammengesetzt aus 2 At. Ammoniak, 1 At. Kupferoxyd, 1 At. Schwefelsäure und 1 At. Wasser, wonach es die stöchiometrische Formel 2 ($N H^3$)

Digitized by Google

$\dot{Cu}\ddot{S} + \dot{H} = 1538{,}285$ erhalten würde, denn die aus dieser Formel berechneten Verhältnisse sind folgende: Ammoniak 27,88; Kupferoxyd 32,23; Schwefelsäure 32,58; Wasser 7,31. Wir können aber auch, nicht ohne Grund, dieses Salz als ein wahres Doppelsalz ansehen, bestehend aus 1 At. schwefelsaurem Ammoniumoxyd und 1 At. Kupferoxydammoniak; wir bezeichnen es in diesem Falle als: $\dot{N}H^4\ddot{S} + \dot{N}H^3\dot{Cu} = 1538{,}285$, und berechnen hieraus die Bestandtheile: schwefelsaures Ammoniumoxyd 53,84, und Kupferoxydammoniak 46,16. In diesem Doppelsalze wäre dann das Kupferoxyd- (kupfersaure) Ammoniak als der positive, das schwefelsaure Ammoniumoxyd als der negative Bestandtheil anzusehen.

Ein gutes Präparat muss die angezeigten Eigenschaften haben, also eine azurblaue, nicht aber eine hellblaue oder bläulichgrüne Farbe besitzen, sonst würde es durch schlechte Aufbewahrung unbrauchbar geworden sein. Ein blosses Gemenge, durch Zusammenreiben von schwefelsaurem Kupferoxyd und kohlensaurem Ammoniak bereitet, kann keine krystallinische Beschaffenheit zeigen, und würde mit Säuren aufbrausen.

Es wird innerlich am besten in Pillenform verordnet, und die Pillen müssen in einem zugestopften Gläschen verabreicht werden.

Ein zusammengesetztes Kupferpräparat ist vor längerer Zeit unter dem Namen *Liquor Cupri ammoniato-muriatici* von Beisser und Köchlin als Heilmittel und zwar innerlich gegen Syphilis empfohlen worden, scheint aber auch beinahe wieder der Vergessenheit übergeben worden zu sein. Zu der Bereitung desselben sollte die Auflösung des Kupfers in Aetzammoniakflüssigkeit mit so viel Salzsäure versetzt werden, dass der zuerst entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wird und die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen hat. Buchner gab eine bestimmte Vorschrift: 35 Gran in der Kälte bereitetes kohlensaures Kupferoxyd werden in verdünnter Salzsäure aufgelöst, die neutrale Auflösung wird mit 1 Unze Salmiak und so viel Wasser versetzt, dass das Ganze 5 Unzen beträgt. 2 Drachmen von diesem *Liquor Cupri ammoniato-muriatici* mit 20 Unzen Wasser verdünnt, geben die *Aqua antimiasmatica*.

Ammoniacum hydrochloratum crudum. *Rohes chlorwasserstoffsaures Ammoniak.*

(Ammonium muriaticum crudum. *Rohes salzsaures Ammonium.* Sal ammoniacum crudum. *Roher Salmiak.* Hydrochloras ammonicus crudus. Chloretum Ammonii crudum. *Rohes Chlorammonium.*

Ein Salz in oberwärts convexen, unterwärts concaven, bisweilen kegelförmigen, weissen Kuchen, von einem scharfen Geschmacke, in drei Theilen kalten und in gleichen Theilen heissen Wassers auflöslich, im Feuer sich verflüchtigend. Es besteht aus Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure. Wird in chemischen Fabriken aus den Bestandtheilen, die auf verschiedene Weise in Verbindung gebracht worden, bereitet. Nur das sublimirte werde angewandt.

Es sei von Schwefelsäure und metallischen Verunreinigungen völlig frei.

Digitized by Google

Ammoniacum hydrochloratum depuratum. *Gereinigtes chlorwasserstoffsaures Ammoniak.*

(Ammonium muriaticum depuratum. *Gereinigtes salzsaures Ammonium.* Sal ammoniacum depuratum. *Gereinigter Salmiak.* Hydrochloras ammonicus depuratus. Chloretum Ammonii depuratum. *Gereinigtes Chlorammonium.*)

Rohes chlorwasserstoffsaures Ammoniak werde in *anderthalb Theilen heissen Wassers* aufgelöst. Die noch heisse Auflösung werde sogleich filtrirt, und zur Krystallisation hingestellt. Die zurückbleibende Flüssigkeit werde in einem porcellanenen Gefässe über mässigem Feuer abgedampft, so lange weisse Krystalle entstehen. Die gut getrockneten Krystalle werden aufbewahrt.

Es sei sehr weiss, von metallischen Verunreinigungen völlig frei.

Die Entdeckung und Anwendung des Salmiaks geht bis ins graue Alterthum. Den Namen *Sal ammoniacum* soll es davon erhalten haben, weil es nach PLINIUS in grosser Menge in der Nähe des Tempels des Jupiter Ammon in Afrika gefunden, oder wahrscheinlicher, weil es aus dem Miste der Kameele jener Karavanen, welche diese Gegenden durchzogen, gewonnen wurde. Nach Andern führt er seinen Namen von der Provinz Ammonien in Libyen, in welcher er zuerst bereitet worden sein soll. Nach KOPP (Geschichte d. Chem. III. 1845) ist im Alterthume das bei dem Tempel des Jupiter Ammon in Libyen, welche Landschaft Ammonia, von ἄμμος, Sand, hiess, wie in einem grossen Theile Nordafrika's vorkommende Steinsalz *sal ammoniacum* genannt worden; nichts deute darauf hin, dass die Alten den Salmiak unter diesem Namen begriffen, ja ihn nur gekannt hätten. Bei den Arabern, und zwar bei GEBER, wird zuerst des Salmiaks auf unzweifelhafte Weise, und zwar gleichfalls unter dem Namen *sal ammoniacum* oder auch *sal armeniacum* Erwähnung gethan, doch kommt auch wieder später, noch im 11. Jahrhunderte, Steinsalz unter demselben Namen vor. Nach KOPP's Meinung ist der Salmiak nach dem 7. Jahrhunderte zuerst nach Europa gekommen, und zwar aus Asien (vielleicht der vulkanische) unter dem Namen Armenisches Salz. GEBER lehrt aber schon, den Salmiak aus menschlichem Harne und *sal commune* bereiten, und ALBUCASES beschreibt eine Darstellungsmethode, wonach der Salmiak unmittelbar aus dem Miste sublimirt werden soll.

Der Salmiak kommt im natürlichen Zustande in der Nähe von Vulcanen, z. B. in der Solfatara in Italien und an dem Krater des Vesuvs, vor, wo er manchmal ganz rein sublimirt ist; auch in verschiedenen Theilen von Asien und Afrika. So wird jährlich ein grosser Theil in dem Lande der Kalmucken, welches an Sibirien grenzt und zugleich zwischen der Mongolei und beiden Bucharein liegt, als natürliches Product gewonnen und durch den Handel nach Russland und Sibirien verführt. Das Vorkommen des Salmiaks unter den vulcanischen Auswürflingen in so bedeutenden Massen ist besonders in Asien sehr verbreitet. Ein Berg südlich von Korgos ist, wie KLAPROTH bemerkt, so reich an diesem Salze, dass die Landeseinwohner oft ihren Tribut dem Kaiser von China in Salmiak bezahlen. In einer in Peking 1777 erschienenen Beschreibung von Central-Asien wird gesagt: die Provinz Kutsche bringt Kupfer, Salpeter,

Digitized by Google

Schwefel und Salmiak hervor. Der letztere kommt von einem Salmiakberge, nördlich von der Stadt Kutsche, der voller Höhlen und Klüfte ist. Im Frühjahre, im Sommer und im Herbste sind diese Oeffnungen voll Feuer, so dass bei Nacht der ganze Berg wie durch Tausende von Lampen erleuchtet scheint, und sich niemand demselben nähern kann. Nur im Winter, wenn der viele Schnee das Feuer gedämpft hat, gehen die Eingebornen an die Arbeit, und zwar ganz nackt, um den Salmiak zu sammeln. — Das Salz findet sich in den Höhlen in Form von Stalaktiten, und es ist daher schwer abzulösen. Diese von der Natur ohne unser Zuthun bewirkte Erzeugung des Salmiaks durch einen Verbrennungsprozess entspricht so sehr der gleich zu erwähnenden künstlichen Salmiakbildung aus dem Kameelmiste, dass man zu der Annahme versucht wird, dass die Berge Asiens den Salmiak aus einem dem Kameelmiste ähnlichen Materiale produciren. Das Vorhandensein der Naphthaquellen und Kothvulcane (Salsen) auf beiden Seiten des Isthmus zwischen dem kaspischen und schwarzen Meere, der Naphthaquellen auf den Inseln Tschebekan, Baku und Salian u. s. w. an der Ostküste des kaspischen Meeres nöthigt uns ja ebenfalls, in der Zerstörung durch Feuer begriffene organische Substanzen im Innern der Erde anzunehmen. Nicht unerwähnt wollen wir jedoch lassen, dass FARADAY'S und VAUQUELIN'S Beobachtungen die Entstehung des Ammoniaks, welche zur Salmiakbildung nothwendig ist, unmittelbar aus seinen Elementen, Stickstoff und Wasserstoff, als möglich darthun.

Der grösste Theil aber wird künstlich producirt, und dieses geschah vormals vorzüglich in Aegypten — daher die Benennung *Sal ammoniacum aegyptiacum* — aus dem Miste der Kameele und einiger anderer Thiere, die von salzigen Pflanzen leben. Dieser getrocknete Mist wird von den Aermern des Landes als Brennmaterial benutzt, der hierbei erzeugte Salmiak, aus dem von den thierischen Stoffen beim Verbrennen entstehenden Ammoniak und aus der von den salzigen Bestandtheilen, welche von den Nahrungsmitteln in den Mist übergegangen sind, losgetrennten Salzsäure, verflüchtigt sich und verdichtet sich mit dem Russe in den Rauchfängen. Der Russ wird sorgfältig gesammelt und von den Salmiakfabrikanten gekauft. Dann werden gläserne Ballons, ungefähr 4 Fuss im Durchmesser, bis auf wenige Zoll von der Mündung mit dem Russe gefüllt, in einen länglichen Ofen gestellt, wo sie einer allmählig gesteigerten Hitze ausgesetzt werden. Der obere Theil der Glaskugel ragt aus dem Ofen hervor und wird verhältnissmässig von der Luft abgekühlt; den dritten Tag ist die Operation vollendet. Mit einem eisernen Stabe wird zuweilen in die Mündung der Glaskugeln gestochen, damit sie sich nicht verschliessen und Gefahr laufen zu zerspringen.

Nach dem Erkalten werden die Glaskugeln zerbrochen, und man findet dann den obern Theil derselben mit Salmiak in halbrunden Broten, gegen 2½ Zoll dick, von graulich-weisser Farbe, halbdurchsichtig und mit etwas Elasticität begabt, überzogen; 26 Pfund Russ geben gegen 6 Pfund Salmiak.

Die Fabrikation des Salmiaks ist auch nach Europa übergegangen, und die erste Salmiakfabrik in Deutschland wurde 1759 von den Gebrüdern Gravenhorst in Braunschweig errichtet, welcher bald mehrere in und ausserhalb Deutschland folgten. Er wird aber hier auf eine andere Weise gewonnen, nämlich gemeiniglich dadurch, dass man thierische, Stickstoff haltende Stoffe in verschlossenen Gefässen durch Feuer zersetzt, und das gewonnene Ammoniak mit Salzsäure verbindet. Gusseiserne Cylinder werden nämlich mit Knochen, Hörnern, Hautabgängen u. dergl. gefüllt und einer starken Rothglühehitze ausgesetzt. Die an das eine Ende der Cylinder gekitteten weiten Röhren leiten die entstehenden

Digitized by Google

Dämpfe in mit Wasser angefüllte Fässer, die wie die Flaschen eines Woulf'schen Apparats gestellt sind. Diese Dämpfe bestehen aus Wasser, brenzlichem Oele, essigsaurem, blausaurem und besonders vielem kohlensauren Ammoniak, welches sich mit dem vorhergehenden und mit einem Antheile Oel in Wasser auflöst. Die Flüssigkeit, welche stark braun gefärbt ist, wird mit einer trüben Gipsauflösung zusammengerührt und digerirt, oder auch wohl durch gepulverten Gips filtrirt. Hierbei erfolgt eine gegenseitige Zersetzung beider Salze, die Schwefelsäure aus dem Gipse verbindet sich mit dem Ammoniak zu dem leicht auflöslichen schwefelsauren Ammoniak, die Kohlensäure aus dem Ammoniak tritt dagegen an die Kalkerde des Gipses und bildet mit dieser den unlöslichen kohlensauren Kalk. Die von dem Bodensatze getrennte, das neu gebildete schwefelsaure Ammoniak enthaltende Flüssigkeit wird dann mit Kochsalz im Ueberschusse versetzt, wobei wieder eine gegenseitige Zersetzung beider Salze erfolgt, und durch Umtausch der Säuren salzsaures Ammoniak und schwefelsaures Natron gebildet werden. Beide Salze, als im Wasser auflöslich, bleiben in der Flüssigkeit, können aber geschieden werden, entweder durch Krystallisation, indem beide Salze zu verschiedenen Zeiten krystallisiren, oder durch Sublimation, indem die ganze Lauge zur Trockne verdunstet und der sublimirbare Salmiak von dem feuerfesten Glaubersalze geschieden wird. Statt des Kochsalzes werden von den Fabrikanten auch wohl jetzt nur die Mutterlaugen von den Salinen verwendet.

Den durch Krystallisation gewonnenen Salmiak in zarten Flocken pflegt man aus den Gefässen, in welchen sie angeschossen sind, mit einem Löffel herauszunehmen, in eine durchlöcherte Form, welche die Gestalt eines Zuckerhutes hat, einzudrücken und in der Wärme zu trocknen. Dieser sogenannte Braunschweiger Salmiak in Zuckerhüten enthält aber gewöhnlich salzsaure Kalkerde, welche die Ursache seiner feuchten Beschaffenheit ist, und schwefelsaures Natron, welches Salz durch Krystallisation nicht vollständig abgeschieden werden kann.

Noch verschiedene andere Methoden werden zur Bereitung des Salmiaks befolgt, so z. B. lässt man den Harn faulen, destillirt das dadurch gebildete Ammoniak ab; oder Gemenge aus Steinkohlen, Kochsalz, thierischen Theilen und Thon werden in eigenen Oefen verbrannt und der erzeugte Russ sublimirt u. s. w.

Zum arzneilichen Gebrauche ist nur allein der sublimirte geeignet, doch muss er hierzu durch Auflösen und Krystallisiren zubereitet werden. Dies geschieht nun einestheils deswegen, um etwa mechanisch beigemengte Unreinigkeiten abzuscheiden, dann aber auch deswegen, weil der sublimirte Salmiak einen gewissen Grad von Elasticität besitzt, vermöge welcher die Theile unter der Keule ausweichen, so dass er schwer zu pulvern ist, wogegen die kleinen Krystalle desselben sich leicht und bequem zerreiben lassen. Man bringt also zu diesem Zwecke in einer Schale von Porzellan oder Sanitätsgeschirr reines Wasser zum Sieden, trägt unter fleissigem Umrühren zerstossenen Salmiak hinein, so lange als noch etwas aufgelöst wird; zinnerne, noch weniger kupferne Geschirre dürfen hierzu nicht angewendet werden, weil diese Metalle in die Salzlösung eingehen. Die Auflösung wird dann heiss filtrirt und zum Erkalten hingestellt, worauf der grösste Theil des aufgelösten Salzes in Krystallen anschiesst. Die davon abgegossene Lauge wird wieder zum Kochen erhitzt, abermals so viel Salmiak aufgelöst, als sich in der Hitze aufzulösen vermag, und wie vorhin verfahren. Die letzte Lauge raucht man zur Trockne ab und hebt den Rückstand als unreinen Salmiak zur Bereitung der Aetzammoniakflüssigkeit auf.

Die Bestandtheile dieses Salzes, Ammoniak und Salzsäure, wurden erst

Digitized by Google

gegen das Ende des 17. Jahrhunderts von Boyle entdeckt, der es aus Harngeist und Salzsäure zusammensetzen lehrte. Um die Zusammensetzung dieses Salzes nach der jetzigen Theorie verstehen zu können, ist Folgendes zu bemerken. Bei den Verbindungen des Ammoniaks mit den Wasserstoffsäuren finden wir, dass der Wasserstoff der Säure gerade hinreichend ist, um mit dem Ammoniak Ammonium zu bilden (s. *Liquor Ammonii caustici*), und dass folglich ein solches Salz, ähnlich wie die aus wirklichen einfachen Metallen, aus dem zusammengesetzten Metalle Ammonium und einem Salzbilder besteht. Ein Volum gasförmige Chlorwasserstoffsäure z. B. verbindet sich mit 1 Volum Ammoniakgas zu einem neutralen Salze, dem Salmiak, welcher nach dieser Ansicht aus Chlor und Ammonium (d. h. dem aus Ammoniak und Wasserstoffe zusammengesetzten Metalle) besteht, und hiernach Chlorammonium genannt werden muss. Das Verhältniss zwischen dem Ammoniak und dem Wasserstoffe der Chlorwasserstoffsäure ist von der Art, dass daraus Ammonium entsteht. Das Chlorwasserstoffgas enthält nämlich sein halbes Volum Wasserstoffgas, und das Ammoniakgas enthält $1\frac{1}{2}$ Mal sein Volum Wasserstoffgas, d. h. drei Mal so viel als das saure Gas. Um aber Ammoniak in Ammonium umzubilden, muss ersteres den dritten Theil von dem Wasserstoffgase, welches es schon enthält, noch in sich aufnehmen, und dieser wird ihm gerade durch das Chlorwasserstoffgas dargereicht: das Ammoniak wird dadurch zu metallartigem Ammonium, welches sich nun mit dem Chlor von dem zersetzten Chlorwasserstoffgase zu Chlorammonium verbindet. Dadurch ist erklärlich, dass Ammoniak sich zwar mit Chlorwasserstoff, aber nicht mit Chlor, wenn nicht eine Zersetzung vorhergegangen ist, vereinigt; eben so wenig, wie sich Kali mit Chlor vereinigt, wohl aber Kalium mit Chlor und Kali mit Chlorwasserstoff. Kommt Ammoniak mit Chlor in Berührung, so wird ersteres zerlegt in Stickstoff und metallartiges Ammonium; ersterer bleibt gasförmig, letzteres bildet mit dem Chlor den Salmiak. Das Verhältniss der beiden Bestandtheile des Ammoniaks — Stickstoff und Wasserstoff — wird nämlich dahin umgeändert, dass der Gehalt an Wasserstoff um ein Drittel vermehrt (Ammonium), und eben dadurch der vorher gebunden gewesene Stickstoff frei wird. Dieses geht aus folgendem Versuche hervor: Leitet man Chlorgas in concentrirtes flüssiges Ammoniak, so entzündet sich jede in die Flüssigkeit eindringende Blase mit einem Knalle, jedoch ohne dass etwas davon umhergeworfen wird. Dieser Versuch ist gefahrlos, ob man gleich wegen des Knalles jeden Augenblick das Zerspringen des Gefässes befürchten sollte. Ist die Ammoniakflüssigkeit verdünnt, so geschieht die Zerlegung weniger schnell, ohne Feuer und mit langsamer Entwickelung von Stickstoffgas, welches auf diese Weise in bedeutender Menge rein erhalten werden kann. Ein Theil Ammoniak giebt nämlich seinen Wasserstoff ab, um mit einem andern Theile Ammoniak Ammonium zu bilden, wobei Stickstoff frei wird.

Wir können nun die Zersetzung des Chlorammoniums oder Salmiaks durch Kalkerde, deren wir uns zur Bereitung des reinen und kohlensauren Ammoniaks bedienen, verstehen. Die Kalkerde ist nämlich ein oxydirter Körper, welcher sich nicht mit dem Chlor aus dem Chlorammonium verbinden kann, wenn er nicht zuvor zu Calcium reducirt wird. Der Wasserstoff aber, durch welchen das Ammoniak in Ammonium verwandelt worden war, ist genau hinreichend, um den Antheil Kalk zu Calcium (das metallische Radical der Kalkerde) zu reduciren, welcher zur Neutralisirung desjenigen Antheils Chlor, womit das Ammonium verbunden war, erforderlich ist. Hierdurch entsteht nun Chlorcalcium, Ammoniak und Wasser. Wenn also die Kalkerde vom Ammonium zu Calcium reducirt wird, so verliert das Ammonium seine metallische Natur und wird flüch-

Digitized by Google

tiges Alkali, aber nicht durch Oxydation einer metallischen Basis, wie bei dem Kali und Natron, sondern dadurch, dass ¼ seines Wasserstoffs, welches sich vom Ammonium trennt, durch den Sauerstoff der Kalkerde zu Wasser wird.

Der Salmiak krystallisirt in weissen, federartigen, biegsamen Krystallen und langen vierseitigen Pyramiden. Sein spec. Gew. ist 1,450. Er hat einen scharfen, stechenden, urinösen Geschmack, ist luftbeständig, lässt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen und ohne zersetzt zu werden, sublimiren, löst sich in 2,72 kalten und in gleichen Theilen kochenden Wassers, in Weingeist sehr wenig auf. Auf glühende Kohlen gestreut theilt er der Flamme eine blaugrüne Farbe mit. Mit oxydirten Salzbasen zerlegt giebt er 16,78 Proc. Wasser. Kalium, Zink, Eisen entbinden daraus Ammoniakgas und Wasserstoffgas. Er wird aus gleichen Volumen chlorwasserstoffsaurem Gase und Ammoniakgas gebildet, die sich unter Wärmeentwickelung zu Salmiak verdichten. Als chlorwasserstoffsaures Salz betrachtet ist der Salmiak $\ddot{N}H^4 + \ddot{C}l\dot{H} = 669{,}603$ und besteht hiernach aus 32,03 Ammoniak und 67,97 Chlorwasserstoffsäure; als Chlorammonium ist er $\ddot{N}H^4\ddot{C}l = 669{,}603$, und besteht dann aus 33,82 Ammonium und 66,18 Chlor.

Der käufliche krystallisirte Salmiak ist nicht als rein zu betrachten, sondern häufig durch schwefelsaures Natron, von der Bereitung herrührend, verunreinigt, was bei dem sublimirten nicht eintreffen kann, daher dieser zum Auflösen und Krystallisiren anzuwenden ist. Ein guter Salmiak muss trocken und völlig neutral sein und eine vollkommen weisse Farbe haben. Ist er gefärbt, so deutet dies auf Beimischungen, hat er z. B. eine schwärzliche Farbe, so deutet dies auf einen Gehalt an Kohle oder empyreumatischem Oele. Er muss sich ohne allen Rückstand verflüchtigen, ohne dabei in Fluss zu kommen, der in Hütten vorkommende krystallisirte Salmiak hinterlässt oft 10 Proc. Kochsalz oder Glaubersalz oder beide. Der Rückstand wird in Wasser aufgelöst, und in dieser Auflösung zeigt der mit Silberauflösung entstandene käsige Niederschlag (Chlorsilber) Kochsalz oder salzsaure Talkerde, der durch salzsaure Barytauflösung erzeugte Niederschlag (Schwerpath) Glaubersalz oder Bittersalz an. Der Salmiak kann aber auch mit schwefelsaurem Ammoniak verunreinigt sein, und in diesem Falle wird sich der Salmiak völlig verflüchtigen, die Auflösung desselben würde aber doch durch Barytauflösung gefällt werden. Ist der Rückstand in Wasser gar nicht auflöslich und von rother Farbe, so deutet dies auf Eisenoxyd, welches vom Zerstossen im eisernen Mörser herrühren kann; und in diesem Falle wird schon der Salmiak selbst eine mehr oder weniger gelbe Farbe haben, auch wird die Auflösung desselben durch Galläpfeltinctur eine schwärzliche Farbe erhalten. Sollte der Rückstand Kupfer sein, etwa vom messingenen Mörser herrührend, so wird Ammoniak davon eine blaue Farbe annehmen, auch die Salmiakauflösung durch blausaures Eisenkali roth gefällt werden. Eine Verunreinigung mit Blei, die wohl nicht häufig vorkommen möchte, deren jedoch Meissner (Berl. Jahrb. XXIX. 1. S. 294) erwähnt, indem er einen auf das Pfund 12 Gran betragenden Rückstand in weissen, sehr kleinen Nadeln beim Auflösen des Salmiaks in Wasser als Chlorblei erkannte, wird durch Schwefelwasserstoffwasser entdeckt. War der Niederschlag braunes Schwefelzinn, so ist dieses in Hydrothionammoniak auflöslich. In neuerer Zeit haben Merk (Buchn. Repert. XXXI. S. 454) und auch Geiger (Magazin XXVIII. S. 284) den Salmiak bisweilen bromhaltig gefunden, was man entdeckt, wenn man die wässrige Lösung des Salmiaks mit Chlor behandelt, wodurch eine gelbe Farbe hervorgerufen wird, und durch Schütteln der Auflösung mit Aether, der sich dann mehr oder weniger rothgelb färbt. Eine solche Verunreinigung des Salmiaks kann vorkommen, wenn zur Bereitung desselben Mutterlaugen von Salzsoolen oder von Meerwasser be-

Digitized by Google

nutzt wurden, in denen Bromverbindungen vorhanden sind. WINKLER und BUCHNER (Repert. XXXI. S. 456) haben ähnliche Erfahrungen gemacht.

Der Salmiak wird in der Medicin sowohl innerlich als äusserlich angewandt; beim innerlichen Gebrauche wird der stechende Geschmack desselben am Besten durch Lakrizensaft oder Lakrizenholz versteckt. Dabei muss man sich hüten, ihn mit fixen Alkalien, Kalkwasser oder auch solchen alkalischen Salzen zusammenzubringen, die eine schwächere Säure als die Chlorwasserstoffsäure enthalten, als essigsaures, weinsaures Kali, aber auch nicht mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Erd- und Mittelsalzen dieser Säuren, wie Alaun etc. In den Gewerben wird der Salmiak beim Löthen und Verzinnen gebraucht, um die Oberfläche des Metalls gegen die Oxydation zu schützen, wozu jedoch auch der unreine Salmiak anwendbar ist.

Ammoniacum hydrochloratum ferratum. *Eisenhaltiges chlorwasserstoffsaures Ammoniak.*

(Ammonium muriaticum ferruginosum seu martiatum. *Eisenhaltiges salzsaures Ammonium.* Flores Salis ammoniaci martiales. *Eisenhaltige Salmiakblumen.* Hydrochloras ammonicus cum Sesquichloreto Ferri. [Chloretum Ammonii cum Sesquichloreto Ferri.])

Nimm: *Gereinigtes chlorwasserstoffsaures Ammoniak sechs Unzen.*
Löse sie auf in
destillirtem Wasser zwölf Unzen.
Setze hinzu
anderthalb Chloreisen eine Unze.

Bringe es in einem porzellanenen Gefässe im Dampfbade, welches die Temperatur von 60 bis 70° C. nicht überschreitet, unter fortwährendem Umrühren zur Trockne und in ein Pulver.

Es werde in einem gut verschlossenen Gefässe an einem dunklen Orte aufbewahrt.

Es sei ein pomeranzengelbes Pulver, von stechendem, herbem Geschmacke, in Wasser völlig auflöslich, an der Luft feucht werdend.

Es enthält in 100 Theilen 2,5 Theile Eisen, oder 7,4 anderthalb Chloreisen.

Dieses Arzneimittel wird zuerst von BASILIUS VALENTINUS in der ersten Hälfte des 15. Jahrhunderts angeführt. Später wurde es von mehreren älteren Chemikern unter allerhand mystischen Namen angeführt, als: philosophische Säure, *aroma Philosophorum, flos auri* u. s. w. Die Bereitung dieses Mittels war ausserordentlich kostspielig und umständlich, und blieb es bis auf die neuere Zeit, bis im Jahre 1787 SCHILLER ein Verfahren beschrieb, dieses Salz dadurch zu bereiten, dass 1 Theil Salmiak in Wasser gelöst mit ¾ einer mit Eisen gesättigten Salzsäure zur Trockne eingedickt wurde, da es früher immer durch Sublimation aus Blutstein oder *Crocus martis adstringens* mit Salmiak dargestellt wurde, wodurch man eine verschieden geschichtete Masse erhielt, die zu Pulver gerieben wurde. 1804 änderte ROLOFF das Verfahren dahin ab, dass er das Salz

Digitized by Google

aus der wässrigen Auflösung krystallisiren liess, wodurch er ein stets gleiches Präparat zu gewinnen hoffte, und dieses Verfahren war auch von der vorigen Pharmakopöe aufgenommen worden. Man erhält nun zwar schön rothgelb gefärbte Krystalle, die indessen schon durch ihre verschieden nüancirte Färbung eine nicht durch ihre ganze Masse gleiche Zusammensetzung anzeigen, so dass sie, um ein möglichst gleich zusammengesetztes Arzneimittel zu erhalten, sämmtlich zerrieben und in ein gleichförmiges Pulver verwandelt werden mussten. Die chemische Verwandschaft zwischen dem krystallisirenden Chlorammonium (Salmiak) und dem zerfliesslichen nicht krystallisirenden Eisenchlorid ist nicht stark genug, um das durch dieses verschiedene chemische Verhalten beider Salze bedingte Hinderniss zu einer nach stöchiometrischen Gesetzen erfolgenden Verbindung derselben zu einem Doppelsalze zu überwinden, so dass das krystallisirende Chlorammonium bald mehr bald weniger von dem Eisenchlorid mit sich verbindet, letzteres in bei weitem überwiegendem Verhältnisse in der Mutterlauge bleibt, und beide Salze durch mehrmaliges Umkrystallisiren völlig getrennt werden können, so dass das Chlorammonium ohne allen Eisengehalt auskrystallisirt, das Eisenchlorid aber in der Mutterlauge zurückbleibt. Unterbleibt aber die Krystallisation, und wird das Präparat, wie jetzt die Pharmakopöe vorschreibt, allein durch Abdampfen der beiden Salzauflösungen von bestimmtem Gehalte bereitet, so muss dieses von stets gleicher Beschaffenheit ausfallen, wenn die beiden Salzauflösungen den vorgeschriebenen Gehalt an festen Bestandtheilen wirklich enthalten, und die Hitze beim Abdampfen, wie vorgeschrieben, gehörig gemässigt ist, damit keine Zersetzung eintrete. Das Eisenchlorid erleidet nämlich durch zu weit gesteigerte Hitze bald eine Zersetzung in der Art, dass von den Bestandtheilen des Wassers der Wasserstoff einen Theil Chlor dem Eisenchlorid entzieht, um als flüchtige Chlorwasserstoffsäure davon zu gehen, der Sauerstoff desselben dagegen mit dem seines Chlors beraubten Eisen sich zu Eisenoxyd verbindet. Bei vorsichtiger Bereitung wird das Präparat die geforderten Eigenschaften und Eisengehalt zeigen.

Hinsichts der Nomenclatur ist eine nicht durchgeführte Consequenz auffallend, denn bei demselben Präparate wird chlorwasserstoffsaures Ammoniak neben anderthalb Chloreisen aufgeführt; ist aber letzteres ein sogenanntes Haloïdsalz, aus Eisen und dem Salzbilder Chlor bestehend, so ist auch das erstere: Chlorammonium, und nicht chlorwasserstoffsaures Ammoniak, und das Präparat müsste dann *Chloretum Ammoniaci cum Sesquichloreto Ferri* heissen.

Der eisenhaltige Salmiak bildet ein Pulver von orangegelber Farbe, welches safranartig riecht, stechend und zusammenziehend schmeckt, aus der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht, und sich in Wasser vollständig auflöst. Bleibt ein Rückstand, so enthielt die Eisenauflösung Eisenchlorür (salzsaures Eisenoxydul), welches sich bei der Berührung mit der Luft während des Abdampfens zersetzte, und nun bei der Auflösung des Salzes ein basisches Salz zurücklässt. Aber auch aus der Eisenchloridauflösung kann sich ein basisches Salz gebildet haben, wenn bei der Abdampfung eine zu starke Hitze angewendet worden war, wobei sich Chlorwasserstoffsäure verflüchtigte. Ferner erleidet dieses Präparat eine Veränderung durch das Sonnenlicht, es wird heller, eben so, wie wir es an dem Spiritus sulphurico-aethereus ferruginosus sehen. Andererseits muss aber das Präparat nicht freie Chlorwasserstoffsäure enthalten, welche mit einem mit Aetzammoniak befeuchteten Glasstabe beim Darüberhalten weisse Dämpfe (Salmiak) bildet. Mit Aetzammoniak muss es einen hinlänglichen rothbraunen Niederschlag (Eisenoxyd) geben. Sollte unreines kupferhaltiges Eisen zur Bereitung der Eisenauflösung angewendet worden sein, so wird ein in die Auflösung hineingestellter blanker Eisenstab in kurzer Zeit sich mit Kupfer überziehen.

Digitized by Google

Da dieses Präparat aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, so lässt es sich nicht gut in Pulver oder Pillenform verordnen, wogegen es in der Auflösung sich am Besten geben lässt, wobei aber alle adstringirende Mittel, die das Eisen niederschlagen, und alle bei Ammoniacum hydrochloratum depuratum erwähnten Substanzen, die den Salmiak zersetzen würden, vermieden werden müssen.

Amygdalae amarae. *Bittere Mandeln.*

(Amygdalus communis L. Varietas amara.)

[Rosaceae - Amygdaleae.]

Längliche, zusammengedrückte Samen, mit einer häutigen, braungelben Schale, innen weiss, von bitterm Geschmacke. Alte, innen mit gelben Flecken gesprengte müssen verworfen werden. Der Baum wird im wärmeren Europa angebaut.

Amygdalae dulces. *Süsse Mandeln.*

(Amygdalus communis L.)

[Rosaceae - Amygdaleae.]

Längliche, zusammengedrückte Samen, den bittern ähnlich, oft grösser, bisweilen jedoch auch kleiner als diese, von nicht bitterm Geschmacke. Alte, von ranzigem Geschmacke und innen durch gelbe Flecke verunstaltet müssen verworfen werden. Der Baum wird im wärmeren Europa angebaut.

Amygdalus communis Linn. *Gemeiner Mandelbaum.*

Abbild. Plenck 385. Hayne IV. 39. Pl. med. 342. 343. G. u. v. Schl. 6.

Syst. sexual. Cl. XII. Ord. 1. Isocandria Monogynia.

Ord. natural. Rosaceae - Amygdaleae.

Ein Baum von mittlerer Höhe, der ursprünglich in Mauritanien einheimisch sein soll; er wird im nördlichen Afrika und in den südlichen Ländern von Europa, auch in mehreren Gegenden Deutschlands angepflanzt. An den aufrechten Aesten stehen auf drüsigen Blattstielen die hellgrünen, glatten, länglich-lanzettförmigen, zugespitzten, stumpf gesägten Blätter. Im ersten Frühlinge erscheinen die ziemlich grossen rosenrothen oder weissen Blumen auf kurzen Stielen, längs der Aeste zerstreut einzeln oder zu zweien. Die zahlreichen Staubfäden, auf dem Kelche sitzend, sind kürzer als die Blumenblätter. Der einfache freie Fruchtknoten entwickelt sich zu einer Steinfrucht (*Drupa*), welche eiförmig, etwas zusammengedrückt, grünlich-grau und filzig ist; der Steinkern grubig, holzig, fest (in einer Varietät zerbrechlich — Krachmandeln), und enthält einen (oder zwei) hängenden Samen, bestehend aus einem Embryo mit zwei gewölbten ölig-fleischigen Kotyledonen.

Zwei Varietäten: α) *A. communis*, mit Drüsen mehr am Rande des Blattes, grösseren weissen Blumen, einem Griffel, der länger ist als die Staubgefässe, süssem Samenkerne. β) *A. communis amara*, mit Drüsen mehr auf dem Blattstiele, kleinern rosenrothen Blumen, einem Griffel von der Länge der Staubfäden und bitter schmeckendem Samenkerne. Von Hayne als *A. amara* für eine eigne Art angesehen.

Digitized by Google

Die süssen Mandeln haben einen sehr angenehmen, süsslich-öligen Geschmack mit etwas Gewürzhaftigkeit. Es kommen im Handel mancherlei Sorten vor, von denen die italienischen und valencer, als die grössten und wohlschmeckendsten, den provencer und barbadischen vorgezogen werden. Ausserdem kommen auch noch die in einer leicht zerbrechlichen Schale eingeschlossenen Krach- und Knackmandeln zu uns, welche von einer besondern Spielart des Mandelbaums abstammen.

Die bittern Mandeln geben bei der Destillation mit Wasser ein mit Blausäure geschwängertes scharfes und bitteres Oel. Dass diese beiden Stoffe, wie man sonst vermuthete, in den äussern Schalen der bittern Mandeln enthalten seien, war nach den Versuchen von Remmler (Almanach 1787. S. 136) und besonders von Vogel (Schw. J. XIX. S. 59) nicht ferner anzunehmen, da beide Chemiker aus den geschälten bittern Mandeln die erwähnten Producte erhielten, wogegen die Schalen ein geruch- und geschmackloses Destillat lieferten. Ebenso wenig sind sie aber auch in dem fetten Oele enthalten, denn das kalt ausgepresste Oel der bittern Mandeln ist eben so geruchlos wie das von süssen Mandeln. Doch erhält man, wie Planche beobachtet hat, ein stark riechendes fettes Oel, wenn man die bittern Mandeln in Wasser taucht, um die Haut abzulösen, und sie an einem warmen Orte trocknet, bevor man sie unter die Presse bringt.

Vogel (Schw. J. XIX. S. 59) kochte die Schalen der bittern Mandeln mit kaustischer Kalilauge und erhielt eine dunkelrothe Auflösung, aus welcher die Säuren einen braunen Niederschlag und ein fettes Oel absonderten. Auch das zum Erweichen gebrauchte Wasser liess ein braunes Pulver fallen. Dieses braune Pulver, ebenso die durch kochendes Wasser erschöpften Schalen, färben die Eisenauflösung dunkelschwarz, woraus Vogel auf Gerbestoffgehalt schliesst. Die geschälten Mandeln wurden ausgepresst, die rückständige Kleie mit Wasser destillirt, und dadurch ein blausäurehaltiges Wasser und ein schweres weisses Oel erhalten. Der Rückstand in der Retorte wurde mit Wasser ausgekocht, die filtrirte Flüssigkeit zur Honigdicke abgeraucht und mit kochendem Weingeiste behandelt, der einen grossen Theil auflöste und nach dem Abrauchen 9½ Procent eines sehr süssen durchsichtigen Syrups hinterliess, der nur einen schwachen bittern Nachgeschmack hatte und sich in jeder Hinsicht als flüssiger Zucker verhielt. Was der Weingeist nicht aufgelöst hatte, war Gummi mit einer Art Eiweiss oder Käsestoff, von Pfaff Emulsin benannt, weil von ihm vorzüglich mit die Eigenthümlichkeit der aus den ölreichen Samen gebildeten Emulsionen abhängt. Der nach dem Auskochen erhaltene Rückstand hatte getrocknet noch ein fettiges Ansehen, das noch anklebende Oel wurde durch Alkohol ausgezogen, worauf eine weisse Materie zurückblieb, die, mit Wasser eingeknetet und im Keller einige Tage aufbewahrt, das Ansehen von gegohrnem Kuhkäse erhielt, den eigenthümlichen starken Käsegeruch annahm, sich in warmer Kalilauge und Ammoniak, auch in verdünnten Säuren, auflöste und im rothglühenden Tiegel die Erscheinungen verbrennender thierischer Materie zeigte. Die rückständige Asche enthielt kohlensaures Kali und phosphorsauren Kalk.

Werden die Mandeln mit kaltem Wasser angerieben, so löst sich Alles bis auf $\frac{1}{20}$ faserigen Rückstand zur Emulsion auf. Diese verhält sich im Wesentlichen wie die Milch und enthält wie diese eine Art Käsestoff (Emulsin), der sich schon durch das Kochen und beim Hinstellen in einer flachen Schale, auch bei gewöhnlicher Temperatur, mit dem fetten Oele als Rahm auf der Oberfläche abscheidet, ferner fettes Oel und Zucker. Auch enthält diese Emulsion phosphorsauren Kalk, wie die gewöhnliche Milch.

Nach dieser Analyse enthalten 100 Th. bittere Mandeln: Wasser unbestimmt; Schalen 8,5, fettes Oel (muss den dritten Theil mehr betragen) 28,0; Käsestoff

Digitized by Google

(Emulsin) 30,5; Schleimzucker 6,5; Gummi 3; Pflanzenfaser 5,0; schweres ätherisches Oel und Blausäure unbestimmt. Die Menge dieses Oels giebt PAGENSTECHER (TROMMSD. J. XIX. S. 73) — vom Pfunde eine Drachme — offenbar zu hoch an; v. ITTNER (SCHWEIGG. J. XXIV. S. 395) erhielt aus 6 Pfunden 1 Drachme und 40 Gran Oel und 2 Pfund concentrirtes Wasser.

BOULLAY (TROMMSD. N. J. III. 1. S. 352) hat die süssen Mandeln analysirt und hierbei im Wesentlichen denselben Weg wie VOGEL eingeschlagen, auch im Wesentlichen dieselben Resultate erhalten, mit dem Unterschiede, dass die Destillation unterblieb. Doch sieht er den Pseudokäsestoff der Mandeln nur für gewöhnlichen Eiweissstoff an, der es nur einer Beimischung von etwas Oel zu verdanken habe, dass er durch eine Art Gährung in den Zustand von Käse übergehe, indem das durch Erhitzung oder Säuren in der Mandelmilch bewirkte Coagulum, durch Pressen seines Oels beraubt, alle Eigenschaften des Eiweissstoffes zeige. Nach PFAFF unterscheidet sich aber das Emulsin wesentlich von dem gewöhnlichen Eiweisse durch den Mangel an Schwefel, daher es denn auch bei der freiwilligen Zersetzung keinen geschwefelten Wasserstoff giebt.

100 Theile süsse Mandeln bestehen nach BOULLAY aus: Wasser 3,5, Schalen 5,0, fettem Oele 54,0, Käsestoff (Eiweissstoff) 24,0, Schleimzucker 6,0, Gummi 3,0; Pflanzenfaser 4,0, Essigsäure und Verlust 0, 5. S. = 100. Nach einer Analyse von BIZIO bestehen die Mandeln aus: fettem Oele 67,000, Zumin 1,750, Amygdalin 11,400, stärkemehlhaltiger Substanz 7,950, Zucker 0,558, Gummi 4,570, Extractivstoff 3,000, Faserstoff 2,820, Verlust 0,952. S. = 100.

Ueber das blausäurehaltige Princip in den bittern Mandeln haben ROBIQUET und BOUTRON-CHARLARD (N. Jahrb. von SCHWEIGGER-SEIDEL I. 1831. S. 223), die früheren Versuche von PLANCHE, HENRY und GUIBOURT aufnehmend, nachgewiesen, dass das flüchtige Bittermandelöl und die Blausäure, welche bei der Destillation der bittern Mandeln mit Wasser erhalten werden, nicht in den Mandeln präexistiren, sondern Producte der Destillation sind. Das durch Auspressen erhaltene fette Oel enthält nämlich keins der erwähnten Producte, und auch aus der rückständigen Mandelkleie zieht Aether nur noch etwas fettes Oel aus; es ist aber bekannt, dass sowohl das flüchtige Bittermandelöl als die Blausäure in fetten Oelen und in Aether leicht löslich sind, also in diesen Lösungsmitteln gefunden werden müssten, wenn sie in den bittern Mandeln schon vorhanden gewesen wären. Wird dagegen die rückständige Mandelkleie mit Wasser befeuchtet und destillirt, so wird dieselbe Menge flüchtiges blausäurehaltiges Oel erhalten, wie vor dem Auspressen des fetten Oeles. Benetzt man die Mandelkleie, der alles fette Oel durch Aether entzogen worden ist, mit Wasser, trocknet sie an der Luft und behandelt sie jetzt wieder mit Aether, so enthält dieser jetzt flüchtiges Bittermandelöl, woraus hervorgeht, dass dieses erst aus den in der Mandelkleie enthaltenen Substanzen unter Mitwirkung des Wassers gebildet wurde.

Wird die Mandelkleie, gleichviel ob vor oder nach der Behandlung mit Aether, mit kochendem Alkohol ausgezogen, so bleibt sie nachher mit Wasser benetzt geruchlos und giebt damit destillirt kein flüchtiges Oel mehr. Aus der heissen alkoholischen Flüssigkeit aber setzen sich beim Erkalten weisse Krystalle ab, von denen durch Abdunsten eine noch grössere Menge erhalten wird. Dieser krystallinische Körper ist das Amygdalin. Es findet sich nicht in den süssen Mandeln, und nach WIDTMANN und DENK (BUCHN. Repert. XLV. S. 423) auch nicht in der frischen und getrockneten Rinde von *Prunus Padus* und den Blättern von *Prunus Lauro-Cerasus*.

Dass das Amygdalin wesentlichen Antheil an der Bildung des Bittermandelöls habe, schien zwar hieraus sich von selbst zu ergeben, doch ist dieses erst von LIEBIG und WÖHLER (Annal. d. Pharm. 1837. XXII. S. 1) bewiesen worden.

Digitized by Google

Das Amygdalin präexistirt in den bittern Mandeln, denn man erhält dasselbe in Krystallen, wenn man eine concentrirte wässrige Emulsion von bittern Mandeln sogleich nach ihrer Darstellung in der Kälte mit einer grossen Menge absoluten Alkohols vermischt, die Flüssigkeit durch Leinwand abpresst, filtrirt, bis zum Kochen erhitzt, von Neuem filtrirt und an der Luft langsam verdunsten lässt. Um die grösste Ausbeute an Amygdalin zu erhalten, wird die durch starkes Pressen möglichst vom fetten Oele befreite Mandelkleie zweimal mit Alkohol von 95 Proc. kochend behandelt, die Flüssigkeit durch ein Tuch geseiht und der Rückstand ausgepresst. Aus der trüben Flüssigkeit lagert sich meistens noch etwas fettes Oel ab, was man absondert; man erhitzt sie alsdann aufs Neue und sucht sie durch Filtriren klar zu erhalten. Wenn man sie jetzt mehrere Tage stehen lässt, so setzt sich ein Theil des Amygdalins in Krystallen ab, der grössere Theil aber bleibt gelöst. Man destillirt daher so weit ab, dass etwa $\frac{1}{6}$ zurückbleibt, und mischt ein halbes Volum Aether hinzu. Hierdurch wird alles Amygdalin niedergeschlagen. Den erhaltenen Brei von feinen Krystallen sammelt man auf einem Filter und presst ihn zwischen mehrmals erneuertem Fliesspapiere so stark als möglich aus. Die Krystalle enthalten nämlich stets eine nicht unbedeutende Menge fetten Oels, was ihnen hartnäckig anhängt. Um dieses gänzlich zu entfernen, wird das Amygdalin in einer Flasche mit Aether geschüttelt, auf ein Filtrum gebracht und so lange mit Aether gewaschen, bis ein Tropfen desselben auf einer Wasserfläche verdampft keine Oelhaut mehr hinterlässt. Jetzt von Neuem in kochendem Alkohol gelöst fällt es beim Erkalten beinahe gänzlich in blendend weissen, perlmutterglänzenden Schuppen heraus. Wendet man beim ersten Ausziehen der Bittermandelkleie nun Alkohol von 80—84 Proc. an, so löst sich neben dem Amygdalin eine Menge nicht krystallisirenden Zuckers auf, welcher durch Aether theilweise mitgefällt wird; wendet man keinen Aether an, so bleibt in der schleimigen Mutterlauge $\frac{1}{4}$ Amygdalin zurück, was sich nicht mehr trennen lässt. Ein Oelgehalt des Amygdalins giebt sich dadurch zu erkennen, dass die wässrige Auflösung nicht klar und durchsichtig, sondern opalisirend ist. Die Ausbeute beträgt ungefähr $2\frac{1}{2}$ Proc.

Später ist von Liebig und Wöhler die Darstellung des Amygdalins dadurch verbessert worden, dass sie den mit demselben ausgezogenen Zucker durch Gährung zerstören. Man destillirt nämlich, nachdem man die gepresste Mandelmasse zweimal mit Alkohol ausgekocht hat, den Alkohol ab, ohne den syrupartigen Rückstand zu heiss werden zu lassen, verdünnt diesen mit Wasser, setzt gute Hefe zu und lässt ausgähren. Nachdem die ziemlich lebhafte Gährung aufgehört hat, filtrirt man die Flüssigkeit, dunstet sie bis zur Syrupsconsistenz ab und mischt Alkohol hinzu, wodurch das Amygdalin fast vollständig als ein weisses, fein krystallinisches Pulver niedergeschlagen wird. Dieses wird durch Abpressen und Auflösen in kochendem Alkohol gereinigt.

Winckler (Buchn. Repert. 1838. XV. 1.) und ebenso auch Bette (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1839. XXXI. 244) ziehen es vor, den Zucker durch Waschen des Amygdalins mit kaltem Alkohol zu entfernen, wodurch auch zugleich alles fette Oel weggenommen wird. Da indessen doch zugleich auch etwas Amygdalin von dem Alkohol aufgenommen wird, so räth Bette, den Alkohol abzudestilliren und den Rückstand mit etwas Mandelkuchen von süssen Mandeln zu destilliren, wodurch Bittermandelwasser erhalten wird, dessen Stärke freilich erst normirt werden müsste, ehe man es in Gebrauch zieht.

Das Amygdalin krystallisirt in farblosen kurzen Nadeln oder Schuppen; es hat keinen Geruch, aber einen schwach bittern, hintennach bittermandelähnlichen Geschmack. Es ist nicht flüchtig, schmilzt nicht beim Erhitzen, sondern bläht sich unter Zersetzung auf, in deren Folge ammoniakhaltige Destillations-

Digitized by Google

producte entstehen. In Wasser ist es leicht löslich. Wasserfreier Alkohol nimmt in der Kälte fast nichts davon auf, von kochendem aber wird es aufgelöst, krystallisirt aber beim Erkalten damit chemisch verbunden wieder heraus. Alkohol, wenn er auch nur 4 bis 5 Proc. Wasser enthält, löst im Kochen mehr Amygdalin auf, als wasserfreier, und behält beim Erkalten doch nur $^1/_{240}$ seines Gewichts davon zurück. Der mit dem krystallisirten Amygdalin verbundene Alkohol dunstet an der Luft allmählig ab. Wird das Amygdalin in kochendem 80procentigen Alkohol aufgelöst, so krystallisirt es beim Erkalten mit Wasser verbunden, als Hydrat, heraus, welches $3^1/_2$ Proc. Wasser enthält. Aus einer bei etwa + 40° C. = 32° R. gesättigten wässrigen Lösung krystallisirt ein Amygdalinhydrat mit 10,57 Proc. Wasser in durchsichtigen Prismen heraus, die ziemlich voluminöse Gruppen bilden, die an der Luft unklar werden und hierbei einen Theil, 3,5 Proc., über Schwefelsäure 7 Proc. und bei + 120° C. = 96° R. alles Wasser verlieren.

Wird Amygdalin mit Salpetersäure destillirt, so bildet sich Benzoësäure, und in den Destillationsproducten findet man Bittermandelöl. Mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure destillirt giebt es $^3/_4$ von seinem Gewichte Bittermandelöl, ausserdem Kohlensäure, Benzoësäure und Ameisensäure, und die Säure in der Retorte enthält Ammoniak. Wird Amygdalin mit Aetzkalilauge, Barytwasser oder einer andern starken Base gekocht, so wird es in der Art zersetzt, dass Ammoniak entweicht und eine neue Säure, die Amygdalinsäure, entsteht, welche sich mit der angewandten Base vereinigt und von dieser durch eine stärkere Säure, wie Schwefelsäure, wenn die Base Baryterde war, abgeschieden werden kann. Aus 1 Aeq. Amygdalin, $C^{40}H^{27}NO^{22}$, und 2 Aeq. Wasser, H^2O^2, entstehen: 1 Aeq. Ammoniak, H^3N, welches gasförmig entweicht, und 1 Aeq. Amygdalinsäure, $C^{40}H^{26}O^{24}$, welche mit der Base verbunden bleibt.

Das wasserleere Amygdalin ist $C^{40}H^{27}NO^{22}$ = 5771,465, und besteht aus 52,976 Kohlenstoff, 5,835 Wasserstoff, 3,069 Stickstoff und 38,130 Sauerstoff; in seinen Hydraten verbindet es sich mit 2, 4 und 6 Aeq. Wasser.

Die Amygdalinsäure, eine farblose, durchsichtige, gummiähnliche Masse bildend, die an der Luft zerfliesst, ist $C^{40}H^{26}O^{24}$ = 5781,549; Kohlenstoff 52,879, Wasserstoff 5,615, Sauerstoff 41,506.

Das Amygdalin ist, dem Obigen zufolge, derjenige Bestandtheil in den bittern Mandeln, durch den die Entstehung des Bittermandelöls bedingt ist. Hierzu ist aber die Mitwirkung des Emulsins und des Wassers erforderlich. Diese Eigenschaft kommt nicht nur dem Emulsin aus süssen wie aus bittern Mandeln, sondern, nach Simon, auch dem aus Mohn-, Hanf-, schwarzem und weissem Senfsamen, jedoch erst in längerer Zeit, zu, fehlt aber dem eiweissartigen Körper aus Erbsen und Bohnen, dem Pflanzen- wie dem Eiereiweiss, der Diastase, der Hefe und dem Lab vom Kälbermagen. Liebig und Wöhler suchten denjenigen Bestandtheil, welcher auf das Amygdalin zersetzend wirkt, abgesondert und im reinen Zustande dadurch darzustellen, dass sie die ausgepresste Masse von süssen Mandeln mit Aether auszogen, den Rückstand in Wasser auflösten, die Auflösung durch Alkohol fällten und damit auswuschen. Dieses reine Emulsin war in Wasser löslich, und diese Auflösung, mit Amygdalin vermischt, liess sogleich die Entwickelung von Bittermandelöl durch den Geruch erkennen. Wird diese Auflösung bis auf 60° C. = 48° R. erhitzt, so trübt sie sich, und bei 100° C. = 80° R. gerinnt sie zu einem dicken, kleisterartigen, in Wasser nicht mehr löslichen und jetzt unwirksamen Coagulum. Eine bestimmte Menge lösliches Emulsin kann nur eine bestimmte Menge Amygdalin in Bittermandelöl umbilden. Wasser ist wenigstens so viel nöthig, als das entstehende Oel zu seiner

Digitized by Google

Auflösung bedarf; ist weniger Wasser vorhanden, so bleibt Amygdalin unzersetzt. Ohne Destillation kann aber aus dieser Mischung auf keinerlei Weise Oel abgeschieden werden. Später hat Robiquet (Pharm. Centrbl. 1838. 621. u. Berz. Jahresbericht XIX. 1840. 471) angegeben, diesen wirksamen Bestandtheil durch ein anderes Verfahren aus den Mandeln dargestellt zu haben, und ihn, wenig passend, mit dem Namen Synaptas (von συνάπτω, ich vereinige) bezeichnet. Doch wissen wir nur so viel mit Gewissheit, dass die gegenseitige Zersetzung zwischen Amygdalin und Emulsin zwar augenblicklich eintritt, zur Beendigung jedoch eine gewisse Zeit erforderlich ist, wie daraus hervorgeht, dass man aus einer frischbereiteten Bittermandelemulsion durch Alkohol das Emulsin ausfällen und aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch Abdampfen Amygdalin erhalten kann, was aber nach einigen Stunden nicht mehr gelingt, weil dann alles Amygdalin zerstört ist. Aus diesem Grunde muss die Bittermandelkleie einige Stunden mit Wasser gelinde digerirt werden, ehe man zur Gewinnung des Bittermandelöls oder des Wassers die Destillation beginnt. Blausäurehaltiges Bittermandelöl ist aber nicht das einzige Zersetzungsproduct, wie Liebig und Wöhler durch Anwendung von reinem Amygdalin und reinem Emulsin nachgewiesen haben, sondern es entstehen noch krystallisirender, mit Hefe gährungsfähiger Zucker, der alle Eigenschaften des Rohrzuckers hat, und Ameisensäure, auch etwas Gummi, indessen ist der Hergang wohl noch nicht mit völliger Sicherheit ermittelt.

Wenn das Emulsin durch Hitze coagulirt oder mit kochendem Alkohol behandelt worden ist, so hat es dadurch seine zersetzende Einwirkung auf das Amygdalin verloren, die ihm aber durch kalten Alkohol nicht genommen wird.

Aus den Kirschlorbeerblättern, welche, wie die bittern Mandeln, bei der Destillation mit Wasser blausäurehaltiges flüchtiges Oel geben, lässt sich zwar kein krystallisirendes Amygdalin darstellen, indessen entwickelt sich sogleich der Geruch der Blausäure und es wird durch Destillation das flüchtige Oel erhalten, wenn man das geistige Extract der Blätter mit dem Emulsin aus süssen Mandeln vermischt. Der dem Amygdalin analoge Bestandtheil der Kirschlorbeerblätter ist nach Winckler (a. a. O.) ein klarer, fast durchsichtiger, nur schwierig austrocknender, nicht krystallisirbarer Bitterstoff, von einem dem Salicin ganz ähnlichen Geschmacke, von dem des Amygdalins auffallend verschieden. Da aus den Kirschlorbeerkernen durch das gewöhnliche Verfahren krystallisirendes Amygdalin erhalten wurde, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass auch die Blätter des Bittermandelbaums nicht Amygdalin, sondern nur den amorphen Bitterstoff geben würden, was noch nicht untersucht ist. Aus der Rinde, den Blättern und Blüthen von *Prunus Padus* giebt Riegel an (Journ. f. prakt. Pharm. 1841. 342), neben dem amorphen auch krystallisirtes Amygdalin erhalten zu haben. Auch die Blätter des süssen Mandelbaums geben ein nach Blausäure riechendes Destillat.

Zum pharmaceutischen Gebrauche sind nur solche Mandeln zu wählen, welche nicht zerstückelt, gut ausgewachsen, trocken, weiss und leicht zerbrechlich sind; verwerflich sind die weichen, biegsamen, durchscheinenden, ranzigen, welche sich durch ihren Geschmack und inwendig wahrzunehmende gelbe Flecken auszeichnen.

Die süssen Mandeln, welche in den Gegenden, wo sie einheimisch sind, in grosser Menge als Nahrungsmittel verbraucht werden, gehören zu den vorzüglich wirksamen erweichenden, beruhigenden Mitteln und werden mit Wasser zerrieben in der Emulsion (Mandelmilch), bei Entzündungen der Verdauungs- und Harnwerkzeuge, verordnet. Eine Unze Mandeln giebt 8 Unzen einer mög-

Digitized by Google

lichst gesättigten Emulsion. Sehr häufig ist ihr Verbrauch zur Auspressung des fetten Oels.

Die bittern Mandeln setzt man zwar den süssen in geringer Menge zu, um denselben einen angenehmen Geschmack zu ertheilen, jedoch sind sie wegen ihres Blausäuregehalts nicht nur für manche Thiere giftig, sondern können auch in starker und fortgesetzter Gabe den Menschen schädlich werden, daher z. B. die damit bereiteten Liqueure, als Persico, die gefährlichsten sind. Sie kommen jetzt nicht selten mit süssen Mandeln, 2 bis 3 Unzen in einem Pfunde, vermischt vor, was einen wesentlichen Einfluss auf die Ausbeute an flüchtigem Oele und auf die medicinische Wirksamkeit des Bittermandelwassers hat.

Vögel, und nach bestätigten Wahrnehmungen auch Ratten und Mäuse, werden durch feinzerschnittene und mit Mehl bestäubte bittere Mandeln sicher und schnell getödtet.

Amylum. *Kraftmehl. Stärke.*

Das Kraftmehl, Stärke, war schon den Griechen bekannt; es soll auf der Insel Chios zuerst dargestellt worden sein.

Es ist ein Satzmehl, welches in vielen Pflanzen, vorzüglich in den Samen der Gräser (der Getreidearten), in den Kartoffeln, in den Wurzeln der Zeitlose, der Bryonie, der Salep, überhaupt in den weissen Knollen und Wurzeln, im Stamme vieler Palmen u. s. w., vorkommt. Das aus den Samen der Getreidearten, und vorzüglich des Weizens, geschiedene ist von allen das reinste und kann zum Vorbilde dienen, um die allgemeinen Eigenschaften dieser Art von Pflanzenproducten festzustellen. Die Stärke liegt in den Höhlungen der Pflanzenzellen in Gestalt kleiner, weisser, glänzender Körner, die jedoch unter dem Mikroskope keine Krystalltextur zeigen. Die Körnchen der Kartoffelstärke sind etwas grösser als die von Weizenstärke; nach RASPAIL (Pharm. Centralbl. 1833. S. 559) beträgt der Durchmesser der Kügelchen von Kartoffelstärke $1/8$, bei Weizenstärke $1/20$ Millimeter, und bei den sehr kleinen Inulinkügelchen nicht über $1/100$ Millimeter. Aber auch bei den Rhizomen von *Iris flor.* übersteigen die Stärkemehlkörner nicht den Durchmesser von $1/100$ Millim., und bei dem Perispermium von *Panicum miliaceum* L. ist sogar $1/400$ Millim. die Grenze.

RASPAIL (BUCHN. Repert. XXVIII. 1828. S. 52) hatte zu finden geglaubt, dass die Stärkekügelchen aus Kartoffeln als organisirte kleine Säcke zu betrachten seien, die eine in Wasser lösliche, mit Gummi übereinkommende Materie eingeschlossen enthielten. Wenn Stärke durch Kochen aufgelöst werde, so zerspringen die kleinen Säcke und es werde die auflösliche Substanz aufgenommen. Das die Säcke bildende Häutchen schwelle dabei in der Masse auf und sei die Ursache ihrer Eigenschaft, einen bindenden Kleister zu bilden. CAVENTOU (TROMMSD. N. J. XIII. 2. S. 89) und LINK (Jahrb. f. wissenschaftl. Kritik. Berlin 1827. S. 834) hatten sich gegen diese Meinung erklärt; GUIBOURT (SCHWEIGG. Jahrb. für Chem. u. Phys. XXVI. 1829. S. 78) fand jedoch die mikroskopischen Beobachtungen RASPAIL's richtig, und auch die von BUCHNER (Repert. XXIII. S. 25) hierüber angestellten Untersuchungen schienen im Allgemeinen hiermit übereinzustimmen. Man betrachtete die Stärkemehlkügelchen nicht als homogene Körper, sondern als solche, die eine organische Structur haben und wenigstens aus zwei Theilen bestehen, nämlich aus einer zarten, durchscheinenden Hülle, welche im Wasser unauflöslich ist, und aus einer gummiartigen Substanz, welche sowohl im kalten als kochenden Wasser auflöslich ist. Wird das Stärkemehl mit Wasser erhitzt, so erweichen sich die Hüllen, ihr auflöslicher Inhalt schwillt auf und zersprengt die erstern oder dringt durch ihre Poren. Der Stärkekleister be-

Digitized by Google

steht hiernach aus der völlig aufgelösten gummiartigen Substanz mit den zerrissenen Hüllen vermengt, welche durch ihre gallertartige Aufschwellung und ihren Zusammenhang untereinander der ganzen Masse ihre Consistenz und Halbdurchsichtigkeit ertheilen. Lässt man mit vielem Wasser verdünnten Kleister einige Zeit kochen, so ändern die Hüllen ihre Form, zertheilen sich in der Flüssigkeit und verwandeln sich endlich ganz in auflösliches Amylon, daher dann der Kleister sein Vermögen, eine gallertartige Consistenz anzunehmen, grösstentheils verliert.

Ganz hiervon abweichend sind die Resultate der mikroskopischen Untersuchungen, welche J. Fritzsche (Pogg. Annal. 1834. 9. S. 129) über das Stärkemehl angestellt hat. Das Stärkemehl der Kartoffeln besteht hiernach aus Körnern von der mannigfachsten Form und Grösse (von $\frac{1}{600}$ bis $\frac{1}{30}$ Linie Durchmesser), deren Normalform jedoch die eines von der Seite ein wenig zusammengedrückten Eies zu sein scheint. Ein allgemeiner Charakter dieses Stärkemehls sind concentrische Ringe, welche in grösserer oder geringerer Deutlichkeit, Regelmässigkeit und Anzahl bei allen Körnern sichtbar sind. Sie gehen von einem sphärischen Punkte, dem Kerne, aus, der sich ausserhalb des Centrums, und zwar gewöhnlich an irgend einer Stelle der Längenachse des Kernes befindet und fast durchsichtig ist. Jene Ringe liegen in der Substanz des Kornes, denn jedes Korn besteht aus so viel concentrischen Lagen, als Ringe an ihm wahrgenommen werden. Die Bildung jedes Kornes erfolgt, wie sich aus anderweitigen Beobachtungen ergab, in der Art, dass zuerst der Kern entstand und nur auf diesem die Lagen sich abgesetzt haben. Man findet sehr häufig Körner, in welchen mehrere Körner bis auf einen gewissen Punkt jedes von besondern Schichten gebildet, nachher aber von gemeinschaftlichen Lagen umgeben worden sind. Die Körner selbst fand Fritzsche in ihrem Innern aus einer homogenen, in Wasser keinesweges löslichen Masse bestehend. Untersucht man im Juni oder Juli eine an einer Kartoffelpflanze noch hängende alte Kartoffel, so findet man, dass in der Mitte derselben der grösste Theil des Amylums verschwunden ist, und dass die noch übrigen Körner viel kleiner sind und ganz andere Formen haben, als in der reifen Kartoffel, indem sich während des Wachsthums der Pflanze das einzelne Korn allmählig von seiner Oberfläche aus mehr oder weniger ungleichmässig aufgelöst hat, woraus folgt, dass die Körner nicht aus hautähnlichen Schichten mit dazwischenliegender auflöslicher Substanz, wie Raspail angiebt, bestehen, sondern dass sie aus einer homogenen Masse gebildet sind, welche sich in concentrischen Schichten abgelagert hat. So scheint auch das Wachsthum der Kartoffeln mehr auf der Anlagerung neuer Zellen und der Bildung neuer Stärkemehlkörner, als auf Vergrösserung der schon vorhandenen zu beruhen, denn Fritzsche fand in jungen Kartoffeln von der Grösse einer Wallnuss im Monate Juli die Zellen und das in diesen enthaltene Stärkemehl fast in jeder Hinsicht mit denen in den ausgewachsenen Kartoffeln gleich. Die äusserste Schicht der Körner ist von den innern Schichten noch durch eine besondere Dichtigkeit verschieden, wodurch sie den äussern Einflüssen besser zu widerstehen geeignet ist, und deren Entstehung wohl darin zu suchen sein möchte, dass, nachdem die letzte Schicht sich auf das Korn abgesetzt hat, dieses noch lange Zeit mit dem Safte der Zellen in Berührung bleibt, welcher eine grosse Menge Pflanzeneiweiss aufgelöst enthält, von dem ein Theil sich darauf niederschlägt. Die grössere Dichtigkeit der äussersten Schicht ist auch der Grund der Unlöslichkeit des Stärkemehls im gewöhnlichen Zustande in Wasser. Legt man aber durch Zerreiben der Körner die innern Schichten bloss, wodurch man zugleich eine viel grössere Oberfläche dem Wasser darbietet, so löst sich auch in kaltem Wasser etwas Stärkemehl auf, wie auch Guibourt und Berzelius

Digitized by Google

gefunden haben, jedoch löst sich auch hierbei, sowie beim Kochen, nur wenig wirklich auf, das meiste wird nur in kleinen Flocken mechanisch im Wasser zertheilt, indem sie durch Aufsaugung von Wasser aufquellen.

Die Stärkemehlkörner von andern Vegetabilien haben eine oft abweichende Form; so besteht das Stärkemehl der Getreidearten aus vollkommen linsenförmigen Körnern, bei welchen man im gewöhnlichen Zustande keine concentrischen Ringe wahrnimmt, von denen man jedoch bei genauerem Nachsuchen schwache Spuren erkennt, und die durch Einwirkung des heissen Wassers sich deutlicher darstellen, auch beim Keimen und Wachsen der neuen Pflanzen deutlich sichtbar werden, indem auch hierbei das Stärkemehl im Allgemeinen ganz auf dieselbe Weise, wie oben angegeben worden, aufgelöst wird.

Wenn Stärkemehl mit heissem Wasser behandelt wird, so bilden sich zuerst in der Gegend des Kernes im Korne Risse; zu gleicher Zeit nun fängt der Kern an sich auszudehnen, und zwar mehr nach dem Theile des Kornes hin, wo die Schichten am dünnsten sind und den meisten Widerstand leisten. Es entsteht nun eine kugelförmige Auftreibung der innern Schichten, an welcher die äusserste Schicht erst beim Siedepunkte des Wassers Theil nimmt, die sich dann so weit ausdehnt, dass die kugelförmigen Auftreibungen verschwinden, wobei zugleich dann die Körner so durchsichtig werden, dass man sie nicht weiter beobachten kann. Während des Verlaufs dieser Veränderungen löst sich von den aufgetrockneten innern Schichten eine Menge kleiner Flocken ab, welche sich ihrer Zartheit und Durchsichtigkeit wegen der Beobachtung entziehen. Diese Beobachtungen hat Schulze (ebend. 1836. 11. S. 489) bestätigt gefunden, wogegen Link (Berl. Jahrb. d. Pharm. 1838. XXXVIII. 439) Einiges anders bemerkt hat.

Schleiden (Archiv d. Pharm. 1844. XXXVII. 300) hat nach Fritzsche die verschiedenen Stärkearten mikroskopisch untersucht.

Die gewöhnliche käufliche Kartoffelstärke bildet ein ziemlich gröbliches, glänzend weisses Pulver, untermischt mit grössern Stücken. Zwischen den Fingern lässt es sich feiner zerreiben, fühlt sich dabei ziemlich hart an und knirscht auch etwas zwischen den Zähnen. Angefeuchtet ballt es sich in grössere Massen und bleibt getrocknet beisammen, ohne zu zerfallen. Wenn dagegen diese Stärke durch längeres Ausziehen mit kaltem Wasser, mit Alkohol und Aether völlig gereinigt ist, stellt sie ein äusserst feines glänzendes Pulver dar, welches angefeuchtet und getrocknet nicht mehr zusammenhängt. Es gehört ziemlich lange Zeit dazu, um die Stärke von allen anhängenden fremden Stoffen vollständig zu reinigen, und die Reinigungsmittel zeigen sehr lange Spuren von eiweissartigen Stoffen und von Fetten. Die verschiedenen Angaben über die chemischen Verhältnisse des Stärkemehls scheinen darin ihren Grund zu haben, dass man niemals mit ganz reinem, sondern stets mit verschiedenartig verunreinigtem Material experimentirt hat.

Unter dem Mikroskope bei 100maliger Vergrösserung erkennt man die einzelnen Stärkekörnchen als kleine feste, fast immer eiförmige Körperchen. Abweichungen von dieser Form sind verhältnissmässig sehr selten. Am schönsten und deutlichsten erkennt man bei der frisch aus der Kartoffel genommenen Stärke an dem spitzeren Ende einen kleinen schwarzen Punkt, Fritzsche's Kern. Sehr selten und nur bei viel stärkerer Vergrösserung zeigt er sich an der Kartoffel als ein Fleckchen mit so dünner Substanz erfüllt, dass man ihn als ein Loch, oder vielmehr als eine kleine Höhle in der dichteren Masse ersehen kann. Viel deutlicher zeigt sich dies aber bei der Stärke aus den Zwiebeln einiger Liliaceen, und wird durch die Vergleichung mit andern Stärkearten zur völligen Gewissheit. Um diesen sogenannten Kern ziehen sich bald blässer,

Digitized by Google

bald schwärzer, bald näher, bald ferner, eine Anzahl von Linien, die anfänglich kreisförmig um den Kern gehen, weiterhin aber sich mehr und mehr dem Eiförmigen nähern, weil sie ellipsenähnlich den Kern als Brennpunkt einschliessen. Die zwischen zwei solchen Linien eingeschlossene Substanz zeigt sich bald heller, bald dunkler, oft an einzelnen Stellen mit auffallender Helligkeit, und ein geübter mikroskopischer Beobachter erkennt bald, dass er Lagen von verschiedener Dichtigkeit vor sich hat und dass im Allgemeinen die äussern dichter sind als die innern, die an der frischen Stärke oft gelatinös erscheinen. Die dunklen Linien sind also nicht etwa blos Zeichnungen auf der Oberfläche, sondern es sind die durch die Masse gehenden Berührungsflächen vieler an einander gelagerter hohler, eiförmiger Schalen, aus denen das ganze Korn zusammengesetzt ist. Die Schichten nach innen sind im Allgemeinen wasserreicher, gelatinöser, die nach aussen wasserärmer und dichter. Völlig ausgetrocknete Körner zeigen eine geringere Zahl von Linien, diese aber stärker, und oft kann man deutlich erkennen, dass eine solche breite schwarze Linie einer kleinen Luftschicht entspricht.

Wenn man etwas Kartoffelstärke auf einem kleinen Bleche so weit erhitzt, dass nur ein kleiner Theil unmittelbar am Bleche eine gelbliche Farbe angenommen hat, so findet man unterm Mikroskope leicht alle möglichen Uebergangsstufen der allmähligen Veränderung, die über die Structur des Stärkekorns die besten Aufklärungen giebt. Die erste Wirkung ist natürlich ein Austrocknen, wodurch der sogenannte Kern in ein Luftbläschen verwandelt wird, welches sich so charakteristisch zeigt, dass man daran jedesmal die Anwendung trockner Wärme erkennen kann. Gleichzeitig trennen sich ebenfalls in Folge des Austrocknens die einzelnen Schichten von einander, die Trennungslinien werden schärfer, schwärzer, breiter und selbst als breitere und schmälere Luftschichten deutlich erkennbar; an einzelnen Stellen hängen die Schichten fester, an andern weniger aneinander, und hier bilden sich dann grössere lufterfüllte Räume. Nach und nach blättern sich die einzelnen Schichten, wie Zwiebelschalen, von einander ab, indem an einzelnen Punkten eine förmliche Schmelzung (Umwandlung in Gummi) vor sich geht.

Bei langsamer Einwirkung von etwas verdünnter Schwefelsäure auf das Stärkekorn geht zuerst der sogenannte Kern in ein deutlich erkennbares Luftbläschen über, dieses dehnt sich aus und es entstehen von ihm ausgehend ein oder zwei zackige Risse im Innern des Kornes, wobei dieses allmählig anschwillt und gelatinös wird, die Linien, so weit der Riss sie berührt, verschwinden und endlich das ganze Korn unsichtbar, aufgelöst wird. Ganz ähnlich ist die Wirkung des allmählig bis zum Sieden erhitzten Wassers, und nur in den spätern Stadien ist die Erscheinung in so fern verschieden, dass der Riss im Innern sich allmählig in eine grosse Höhle verwandelt und das ganz aufgequollene Korn dann aussieht wie ein zusammengefallener, sehr dickhäutiger Sack. Nach und nach werden dann die Umrisse undeutlicher, aber immer bleibt die aus einem Korne entstandene Kleistermasse zusammenhängend, und wenn man noch so dünn gekochten Kleister unterm Mikroskope mit Wasser vermischt betrachtet, so erkennt man doch durch Jod die einzelnen aufgequollenen Körner, während das zugefügte Wasser niemals eine blaue Färbung annimmt. Hieraus lässt sich schliessen, dass Stärke zwar eine grosse Menge Wasser in sich aufnehmen und dadurch zu einem grossen Volumen anschwellen kann, dass sie sich aber niemals weder in kaltem noch in kochendem Wasser wirklich auflöst.

Wenn man Stärke etwa mit dem doppelten Volumen kalten Wassers in einer Reibschale eine halbe Stunde lang zusammenreibt, so erhält man eine kle-

Digitized by Google

brige, fadenziehende Masse fast wie eine steife Salbe. Unter dem Mikroskope zeigt sich dann ein grosser Theil der Körner auf sehr mannigfache Weise zerquetscht, zerrissen und zerstückelt, zum Theil in kleine Flöckchen zerrieben, besonders aber die innern (wasserhaltigeren) Schichten sind dabei herausgepresst, durch das Reiben, wie es scheint, mit noch mehr Wasser verbunden, und stellen eine ganz feinflockige oder granulöse, aber zusammenhängende Masse dar, die dann durch Jod blau gefärbt wird, während alle eigentliche Flüssigkeit umher (das Wasser) völlig ungefärbt bleibt. Bei vielfach und abgeändert angestellten Versuchen wurde niemals eine Andeutung erhalten, dass im Stärkekorne irgend ein Theil vorkomme, der nicht auf dieselbe Weise von Jod gefärbt werde. Alle Erscheinungen lassen sich auf die leicht zu constatirende Thatsache zurückführen, dass die Schichten des Stärkekorns, je weiter nach Innen, desto wasserhaltiger sind, und dass die unwesentlichen, von anhängenden oder eingedrungenen Spuren Eiweiss, Fett oder Wachs herrührenden höchst geringen Verschiedenheiten der äussern Schichten, bald mehrere, bald wenigere, nur darin bestanden, etwas später von den Auflösungsmitteln angegriffen zu werden.

Ueber die verschiedenen Formen der Stärkekörner von verschiedenen Pflanzen, wie sie Schleiden beobachtet hat, muss auf die Abhandlung selbst verwiesen werden. Praktisch gewähren diese den Vortheil, dass man mit einem Blicke durchs Mikroskop bei 100maliger Vergrösserung die meisten Formen der Stärke erkennen und jede Vermengung derselben, also jede Verfälschung, sogleich entdecken kann. So ist z. B. eine Verfälschung des ostindischen Arrow-Root nur möglich durch das Stärkemehl von Pflanzen, die viel zu selten sind, als dass sie dazu benutzt werden könnten, weil die Körner desselben aus 2, 3 oder 4 nach einfachsten Typen zusammengesetzt sind.

Um Stärkemehl im Kleinen darzustellen, vermische man Weizenmehl mit Wasser, mache einen festen Teig daraus und knete diesen unter einer laufenden Wasserröhre und über einem grossen, mit einem Haarsiebe bedeckten Gefässe. Auf diese Art wird das pulverartige Stärkemehl durch das Wasser weggespült und läuft mit diesem durch das Haarsieb, während der Kleber, ein anderer Bestandtheil des Mehls, der im feuchten Zustande eine grosse Zähigkeit besitzt, in der Hand zurückbleibt. Man lässt das Auswaschwasser ruhig stehen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht den Niederschlag und lässt ihn trocknen.

Im Grossen wird das Kraftmehl in Fabriken aus den Abfällen der Graupen, aus dem schadhaften Weizen, häufig auch aus der Gerste durch folgendes Verfahren gewonnen. Die Gerste wird gröblich gemahlen und von den Kleien geschieden, hierauf mit Wasser vermischt, in ein Fass gethan und bei einer Temperatur von 16—20° R. hingestellt, damit das Gemenge in Gährung gerathe. Nach 14—20 Tagen wird das Ganze auf ein Drahtsieb gegossen, das Wasser läuft mit dem Stärkemehle, etwas Kleien und zersetztem Kleber hindurch. Man lässt dasselbe ruhig stehen, das dichtere Stärkemehl sinkt zuerst zu Boden, die Kleien und der Kleber bilden oben einen Schaum, den man mit einer Schaufel hinwegnimmt, nachdem das darüberstehende Wasser abgegossen worden. Dieses abgegossene Wasser wird bei den spätern Arbeiten statt des frischen Wassers genommen, weil dann die Gährung weit schneller vor sich geht. Der Zweck der Gährung aber ist die Auflösung des in verdünnten Säuren auflöslichen Klebers in der durch die Gährung erzeugten Essigsäure.

Bei Bereitung des Kraftmehls aus dem Weizen wird dieser in kaltem Wasser eingeweicht, so lange, bis er stark aufgequollen, weich und zwischen den Fingern gedrückt milchig ist; dann wird er unter senkrechten Mahlsteinen oder in Säcken unter Wasser so lange ausgepresst, als das Wasser milchig wird.

Digitized by Google

Um die Stärke aus Kartoffeln zu gewinnen, werden diese wohl gereinigt, zerrieben und unter beständigem Zugiessen von Wasser auf einem Haarsiebe geknetet.

Hermbstädt (Schw. J. XVI. 3. 1826. S. 278) hat durch interessante Versuche, von denen eine Fortsetzung in Erdm. J. XII. S. 49 sich findet, nachgewiesen, dass die verschiedenen Düngungsmittel nicht blos eine Verschiedenheit hinsichts des Ertrags der Fruchtkörner bewirken, sondern auch einen entschiedenen Einfluss auf die Erzeugung der nähern Gemengtheile haben, so dass 5000 Theile der aus einem mit Ziegenmist gedüngten Boden, bei 12fachem Ertrage gewonnenen Weizenkörner 1644 Th. Kleber und 2121 Th. Amylon (ausser den andern Bestandtheilen) enthielten, wogegen 5000 Th. der aus einem gleichen mit Taubenmist gedüngten Boden, bei 9fachem Ertrage, 640 Th. Kleber und 3159 Th. Amylon enthielten. Die aus einem blos mit Pflanzenerde gedüngten Boden gewonnenen Körner, bei 5fachem Ertrage, gaben 480 Th. Kleber und 3297 Th. Amylon. Kleber und Amylon sind in jeder Hinsicht die beiden wichtigsten Bestandtheile des Weizens und der Getreidearten überhaupt, ersterer nähert sich durch seinen Stickstoff- und Phosphorgehalt mehr den animalischen Substanzen, während das Amylon seiner elementaren Zusammensetzung nach den rein vegetabilischen angehört, und die verschiedene Production jener Grundstoffe steht in genauem Zusammenhange mit der elementaren Zusammensetzung der angewandten Düngerarten, so dass animalische Düngemittel den Klebergehalt, vegetabilische aber den Amylongehalt vermehren.

Die auf die eine oder die andere Weise gewonnene Stärke wird mit kaltem Wasser an- und öfters umgerührt und durch ein sehr feines Haarsieb getrieben. Nachdem sich das Amylon abermals gesetzt hat, wird das Wasser abgegossen und das Stärkemehl so schnell als möglich getrocknet. Beim Trocknen des Stärkemehlteigs bemerkt man immer, dass derselbe in unregelmässige, aber einander ähnliche, vierseitige Stücken zerfällt. Das aus dem Weizen gewonnene Stärkemehl ist das reinste und feinste, das aus den Kartoffeln gewonnene besteht nicht aus so feinen Theilen, weswegen dasselbe nicht immer wie das erstere angewendet werden kann und mehr als Nahrungsmittel benutzt wird.

Die Stärke bildet, wie sie im Handel vorkommt, schneeweisse Klumpen, die zwischen den Fingern knirschen und sich leicht zum feinsten Pulver zerdrücken lassen. Spec. Gew. 1,53. Sie ist in Aether, Alkohol und kaltem Wasser unauflöslich; wird sie jedoch mit letzterem anhaltend gerieben, so quillt sie darin auf und vertheilt sich in Gestalt gallertartiger durchsichtiger Flocken von so grosser Feinheit, dass sie selbst durch das feinste Filter gehen, so dass sich die Flüssigkeit wie eine wirkliche Auflösung verhält und auch von Jod blau gefärbt wird. Mit kochendem Wasser bildet die Stärke eine durchscheinende breiige Masse, den Kleister, welcher mit vielem kalten Wasser verdünnt und auf ein Filtrum gebracht eine Flüssigkeit abtröpfeln lässt, welche sich der durch Zusammenreiben der Stärke mit kaltem Wasser erhaltenen analog verhält. Dampft man nämlich diese Flüssigkeit ab, gleichviel ob in der Wärme, an der Luft oder im luftleeren Raume bei der gewöhnlichen Temperatur, so verliert sich ihre schleimige Beschaffenheit in dem Grade, wie sie concentrirter wird; sie wird, bis zur Hälfte abgedampft, opalisirend, und auf ein Filtrum gebracht, geht sie nur äusserst langsam hindurch, während auf dem Papiere eine Menge feiner durchsichtiger Flocken zurückbleiben; bis zur Syrupsconsistenz gebracht, gesteht sie beim Erkalten zu einer durchscheinenden gallertartigen Masse. Presst man diese zwischen Leinwand, so bleiben eine Masse gallertartiger durchscheinender Flocken zurück, die sich in kaltem und kochendem Wasser nicht mehr in dem Grade wie vorhin vertheilen, und die bei dem Pressen durchgelaufene

Digitized by Google

Flüssigkeit liefert, concentrirt und erkaltet, von Neuem eine Gallerte, welche immer wieder die nämlichen Erscheinungen darbietet, wenn man sie auf dieselbe Weise behandelt. Die feinen Flocken der aufgequollenen Stärke verlieren nämlich bei der Entfernung des Wassers durch Abdampfen zum Theil die Fähigkeit, sich so zu vertheilen, dass sie eine Art von Auflösung bilden; sie erleiden eine Art von Gerinnung, ohne übrigens das Vermögen, Wasser aufzusaugen und damit gallertartig aufzuquellen, einzubüssen. Der Stärkekleister ist demnach ein Gemenge von den aufgequollenen, in Wasser sehr fein zertheilbaren Flocken der innern Schichten und von den unveränderlichen äussern Schichten der Stärkemehlkörner, welche als Gallerte auf dem Filtrum zurückbleiben, wogegen die ersteren bei gehöriger Verdünnung der Flüssigkeit hindurchgehen. Kocht man 1 Th. Stärke mit 100 Th. Wasser und lässt es erkalten, so setzen sich in der Ruhe die gröberen unvollkommen vertheilten Flocken mit den äussaren Schichten der Stärkekörner zu Boden, und die darüberstehende klare Flüssigkeit enthält die feinsten Flocken vertheilt, ohne eine wirkliche Auflösung zu bilden. Legt man Kleister auf vielfach zusammengelegtes Löschpapier und erneuert dieses, so oft es feucht geworden, so vermindern sich Wassergehalt und Volum unaufhörlich und der Kleister trocknet zuletzt zu einer hornartigen Masse ein, die gepulvert und von Neuem mit heissem Wasser behandelt dieselben Erscheinungen darbietet; die Stärke war also in dem Wasser, welches sie wie ein Schwamm eingesaugt hatte, nun aufgequollen. So lange die äussern unveränderlichen Hüllen oder Schichten der Stärkemehlkörner unverletzt sind, zeigt daher das kalte Wasser keine Einwirkung darauf; wird aber die Stärke auf einem Reibsteine gerieben, werden dadurch die Hüllen nach und nach zerrissen, so verwandelt sich die Stärke in ein graulich-weisses Pulver, welches in ein wenig Wasser vertheilt augenblicklich aufquillt und einen durchsichtigen Kleister bildet. Mischt man sie mit 100 Wasser, so bleibt ein Theil in der Flüssigkeit gleichsam aufgelöst, wogegen der gröbere Theil zu Boden fällt.

Wird Stärke an und für sich einer höheren Temperatur ausgesetzt, so dass sie gelinde geröstet wird, ohne anzubrennen, so nimmt sie einen Geruch wie frisches Brot an und wird dann in Wasser auflöslich. Die Auflösung filtrirt und abgedampft giebt eine dem arabischen Gummi ähnliche Substanz (jedoch dadurch verschieden, dass sie von Bleiessig und Kieselfeuchtigkeit nicht gefällt wird), so dass sie in den Gewerben statt desselben gebraucht werden kann. Stärker erhitzt schmilzt die Stärke halb, verkohlt sich, raucht, entzündet sich mit Flamme und wird zerstört. Bei der trocknen Destillation giebt sie die gewöhnlichen Producte, nämlich Wasser, Essigsäure, brenzliches Oel und brennbare Gase, wobei eine blasige Kohle zurückbleibt.

Wird Stärkeauflösung, bei oder ohne Zutritt der Luft, längere Zeit sich selbst überlassen, wobei man das Austrocknen verhindert, so verwandelt sie sich dabei zum Theil in Zucker, zum Theil in Gummi, zum Theil in etwas veränderte Stärke, die von Jod purpurroth gefärbt wird, und die SAUSSURE (TROMMSD. N. J. IV. 2. S. 442) Amidine genannt hat. Dabei wird die Luft wenig von der Stärke verändert, etwas Sauerstoffgas wird in Kohlensäuregas verwandelt, doch ist der Zutritt der Luft keine nothwendige Bedingung zu diesen Veränderungen. Hat aber die Luft vollkommenen Zutritt und wird das verdunstete Wasser täglich ersetzt, so wird der Kleister nach wenigen Tagen flüssig, ohne zu schimmeln, und wird er nach Verlauf eines Monats zur Trockne abgedampft und bei 80° R. getrocknet, so wiegt er wenig mehr als $\frac{4}{5}$ vom Gewichte der angewandten Stärke; während dagegen beim Ausschlusse der Luft die getrocknete Masse sehr nahe das Gewicht der Stärke hat. Auch durch anhaltendes Kochen der Stärke wird Gummi gebildet, und bei lange fortgesetztem Kochen

Digitized by Google

werden selbst die äussern Hüllen der Stärkekörner in eine der Stärke analoge Flüssigkeit verwandelt, ähnlich wie dies mit der stärkeartigen Pflanzenfaser (z. B. beim isländischen Moose) geschieht.

Von den einfachen Körpern wirken nur die Salzbilder auf die Stärke. Chlor wirkt auf nassem Wege nur wenig ein; wird aber trockne Stärke in Chlorgas gebracht, so wird das Gas absorbirt und die Stärke flüssig, wobei sich etwas Kohlensäuregas entwickelt und die Masse braun und salzsäurehaltig wird. Brom giebt mit Stärke eine Verbindung von orangegelber Farbe, die aber beim Stehen an der Luft, und schon beim Trocknen, unter Verflüchtigung des Broms, zersetzt wird. Besonders bezeichnend aber ist das Verhalten des Jods zur Stärke, welche im feuchten Zustande, nicht im trocknen, davon nach Verhältniss des Jods röthlich, violett, blau oder sogar schwarz gefärbt wird. Vermischt man Stärkeauflösung mit einer Auflösung von Jod, so entsteht eine dunkelblaue, ganz durchsichtige Flüssigkeit, die mit derselben Farbe durchs Filtrum geht. Unter dem Mikroskope lässt sich erkennen, dass die blaue Farbe durchsichtigen Flocken angehört, welche in einer farblosen Flüssigkeit schwimmen. Vermischt man die blaue Flüssigkeit mit gallertartiger Thonerde oder mit in Wasser vertheilter Hausenblase, so schlägt sich die Jodstärke damit nieder und die obenauf schwimmende Flüssigkeit ist farblos; ein Beweis, dass die Jodstärke im Wasser nur fein zertheilt, nicht darin aufgelöst war. Alle Säuren und die meisten Salze äussern auf diese blaue Flüssigkeit eine ähnliche Wirkung, indem sie eine Art Gerinnung der blauen Flocken bewirken. Eine, wie es scheint, innigere Verbindung von Jod und Stärke erhält man nach FRITZSCHE, wenn man festen Stärkekleister bis zur vollkommenen Auflösung unter gelinder Erwärmung mit Salzsäure versetzt, filtrirt und mit einer Auflösung von Jod in Weingeist vermischt, so lange als noch ein blauer Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird auf einem Filtrum mit kleinen Portionen Wasser ausgewaschen, weil nach Entfernung der Salzsäure die Verbindung mit durch das Filtrum geht, daher man das Auswaschen unterbricht, sobald sich das Waschwasser tief dunkelblau färbt. Nach dem Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure ist die Jodstärke gummiartig, schwarzblau, sehr glänzend, leicht zerreiblich. Wird sie mit Wasser erhitzt, so verändert sich die blaue Farbe sogleich in eine gelbliche; es entweicht Jod und nach dem Erkalten kommt die blaue Farbe wieder zum Vorschein, wenn die Lösung nicht gekocht worden war, in welchem Falle sie ausbleibt, aber durch ein wenig Chlor, sowie durch Chlorwasserstoffsäure und Oxalsäure wieder hervorgebracht werden kann, wonach es scheint, dass das Jod durch Siedhitze in Jodsäure und Jodwasserstoffsäure umgewandelt werde, welche durch Chlor wieder zersetzt werden. Durch anhaltendes Kochen kann alles Jod entfernt werden. Auch durch das Sonnenlicht wird die blaue Verbindung entfärbt. Sie besteht nach LASSAIGNE aus 41,79 Jod und 58,21 Stärke, d. h. aus 1 Aeq. Stärke und 1 Aeq. Jod.

Die Säuren scheinen die Stärke in der Kälte vollkommen aufzulösen, ohne sie im geringsten zu verändern. Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w. zu Stärkekleister gebracht machen ihn augenblicklich dünnflüssig; man erhält eine farblose, klare, nicht schleimige Flüssigkeit. Wenn trockne Stärke (aus Kartoffeln) mit concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben wird, so verwandelt sich die Stärke, ohne sich zu schwärzen und ohne die Schwefelsäure zu zersetzen, in einen so steifen Kleister, dass er beim Reiben kräftigen Widerstand leistet, wobei die Masse einen eigenen Geruch annimmt. Allmählig verliert die Masse ihre Steifigkeit und ist nach 36 Stunden ganz dünnflüssig geworden. Hierbei werden eigenthümliche Stärke-Schwefelsäuren gebildet, die wahrscheinlich nach verschiedener Dauer der Einwirkung verschieden sind. Wird nämlich die Masse

Digitized by Google

mit Wasser angerührt und mit kohlensaurem Baryt, Kalk oder Bleioxyd gesättigt, so scheiden sich die unlöslichen Verbindungen dieser Basen mit der unverändert gebliebenen Schwefelsäure aus, wogegen stärkeschwefelsaure Salze aufgelöst bleiben. (Vergl. Blondeau de Carolles in Berzelius' Jahresber. XXV. 1846. 546.) Wird Stärke mit verdünnten Säuren, besonders Schwefelsäure, anhaltend gekocht, so verwandelt sie sich zuerst in Gummi und nachher in Zucker. (Ueber die Veränderungen, welche das Stärkemehl bei fortschreitender Temperaturerhöhung durch schwefelsaures Wasser erleidet (s. Biot und Persoz im Pharm. Centralbl. 1833. S. 361). Das zuerst entstehende Stärkegummi, bei dessen künstlicher Erzeugung es darauf ankommt, die Umbildung der Stärke in Gummi möglichst vollständig zu bewirken, ohne sie so weit zu treiben, dass Zucker entsteht, hat die Eigenschaft, das Licht auf dieselbe Weise, wie eine Zuckerlösung, zu polarisiren, jedoch mit dem Unterschiede, dass dieselben Farbennüancen, welche bei dem Zucker durch Drehung des Polarisations-Instruments nach Links entstehen, bei diesem Gummi durch Drehung nach Rechts hervorgebracht werden. Dieser Eigenschaft wegen erhielt das Stärkegummi den Namen Dextrin. Dasselbe wird jetzt im Grossen fabrikmässig bereitet und als wohlfeiles Ersatzmittel für das bedeutend theurere arabische Gummi in Manufacturen angewendet. Diese Umbildung der Stärke in Zucker, von Kirchhoff entdeckt, erfolgte auch in verschlossenen Gefässen bei völlig abgehaltener Luft und scheint nur darauf zu beruhen, dass Wasser oder die Bestandtheile desselben in das Stärkemehl eingehen; denn der Stärke- oder Traubenzucker ist $C^{12}H^{14}O^{14}$, d. h. Stärke $C^{12}H^{10}O^{10}$ + 4 At. Wasser, H^4O^4; daher denn auch mehr, nämlich nach Brunner, von 100 Stärke 107 trockner Zucker erhalten werden. Abweichend ist die Wirkung der Salpetersäure. Braconnot hatte gefunden, dass durch Einwirkung der concentrirten Salpetersäure von 1,50 spec. Gew. auf Stärke, aber auch auf Gummi und Sägespäne ein eigenthümlicher Körper gebildet werde, den er Xyloïdin nannte. Pelouze (Annal. der Chem. u. Pharm. 1839. XXIX. 38) stellte hierüber genauere Untersuchungen an. Vermischt man Stärke mit Salpetersäure von 1,50, so verschwindet nach einigen Augenblicken die Stärke ganz und es entwickelt sich dabei kein Gas. Wird dann sogleich Wasser hinzugesetzt, so fällt das Xyloïdin nieder und die saure Flüssigkeit lässt nach dem Abdunsten fast gar keinen Rückstand zurück; dabei verliert die Stärke, $C^6H^5O^5$, 1 Aeq. Wasser und verwandelt sich in Holzsubstanz, $C^6H^4O^4$, wodurch auch die directe Hervorbringung des Xyloïdins aus Sägespänen erklärt wird, und die Holzsubstanz verbindet sich mit Salpetersäure; denn nach der Analyse von Pelouze ist das Xyloïdin $C^6H^4O^4\ddot{N}$. Dasselbe ist nach dem Abwaschen der Säure und dem Trocknen pulverförmig, weiss, geschmacklos, röthet nicht Lackmuspapier; beim Erhitzen auf einem Kartenblatte schmilzt es und verkohlt bei einer Temperatur, die dem Kartenblatte nichts schadet; es ist leicht entzündlich und verbrennt mit schwacher Deflagration, was mit seinem Gehalte an Salpetersäure zusammenhängt. Hierauf beruht in der neuesten Zeit die Darstellung der detonirenden Baumwolle. Lässt man aber die Stärke mit Salpetersäure von 1,50 einige Zeit in einer verkorkten Flasche stehen, so färbt sich allmählig die Säure durch salpetrige Säure, und nach 48 Stunden kann kein Xyloïdin mehr durch Wasser ausgeschieden werden, und dieses findet in einigen Minuten statt, wenn die Masse bis zum Kochen erhitzt wird. Dunstet man bis zur Trockniss ab, so bleibt eine neugebildete Säure zurück, in Gestalt einer weissen, festen, nicht krystallisirten, zerfliesslichen Masse, die an Gewicht die angewandte Stärke übertrifft; die Säure enthält keinen Stickstoff. Die Salpetersäure ist also hier völlig zersetzt worden.

Mit den Basen verbindet sich die Stärke leicht. Durch Zusammenreiben von

Digitized by Google

Stärke mit concentrirter Kalilauge erhält man eine durchsichtige, gallertartige, in Wasser und in Weingeist auflösliche Verbindung, aus welcher die Stärke durch Säuren unverändert gefällt wird. Beim Vermischen einer Stärkeauflösung mit Baryt- oder Kalkwasser fallen unauflösliche Verbindungen der Stärke mit Baryt- oder Kalkerde nieder. Vermischt man eine kochend heisse Auflösung von Stärke mit einem Ueberschusse entweder von basisch essigsaurem oder basisch salpetersaurem Bleioxyde (letzteres in einer im Kochen gesättigten Auflösung), so erhält man einen weissen, käseartigen, schweren Niederschlag, der aus 72 Stärke und 28 Bleioxyd besteht.

Von Verbindungen der Stärke mit Salzen kennt man nur sehr wenige. Stärkeauflösung wird durch Borax coagulirt, was aber durch alle freie Säuren, selbst durch Essigsäure und weinsaures Kali verhindert wird. Nach VAUQUELIN nimmt eine Auflösung von Stärke in kochend heissem Wasser so viel phosphorsaure Kalkerde auf, dass sie sowohl von Oxalsäure als neutralen Bleisalzen gefällt wird. Die sogenannte blaue Stärke ist eine Verbindung von Stärke mit Berlinerblau, die dadurch erhalten wird, dass die Stärke in einem Eisenoxydsalze, gleichwie beim Färben eines Zeuchs, gebeizt und hierauf in eine Lösung von Blutlaugensalz gelegt wird, bis sie blau geworden ist. Wenn die Farbe nicht rein blau ist, so wird dem ersten Waschwasser etwas weniges Salzsäure zugesetzt.

Mit Galläpfelaufguss bildet die Stärke einen hellgelben, in kochend heissem Wasser leicht auflöslichen Niederschlag. Man erhält diese Verbindung, wenn man Stärke in einem Aufgusse von Galläpfeln durch Kochen auflöst und kochend heiss filtrirt, worauf sich beim Erkalten die Verbindung absetzt. Sie ist nach dem Trocknen braungelb, durchscheinend, spröde und von zusammenziehendem Geschmacke.

Die vorhin erwähnte Umbildung der Stärke in Gummi und Zucker durch Einwirkung verdünnter Säuren in der Wärme kann auch noch auf eine andere Weise, nämlich durch Malz, herbeigeführt werden. Man übergiesst Kartoffelstärke mit so viel kaltem Wasser, dass die Masse halbflüssig wird, fügt dann unter Umrühren so lange kochendes Wasser hinzu, bis die Stärke vollkommen gahr gebrüht ist und einen steifen Kleister bildet. Man lässt denselben bis auf 50° R. abkühlen, streut nun $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{8}$ Gerstenmalzschrot hinein und rührt um, wobei sogleich der Kleister anfängt dünn zu werden, so dass er in einigen Minuten eine fast wasserdünne Flüssigkeit bildet. Man erhält dieselbe mehrere Stunden, 8—10, hindurch in einer Wärme von 40—50° R., seihet den dünnen Syrup klar, digerirt mit Kohle und filtrirt von Neuem. Durch Abdampfen bis zur Syrupsconsistenz wird eine mehr oder weniger gefärbte dickliche Flüssigkeit erhalten, von angenehmer Süssigkeit, die als Stärkesyrup häufig bereitet und gebraucht wird.

Dieselbe Umbildung der Stärke in Zucker und Gummi wird auch durch diejenige Substanz bewirkt, welche PAYEN und PERSOZ aus der gekeimten Gerste dargestellt und Diastas genannt haben. Dieselbe wird wahrscheinlich in der Gerste erst während des Keimungsprozesses gebildet und auf folgende Weise erhalten: Frisches Malz wird in einem Mörser zerstossen, mit ungefähr dem gleichen Gewichte Wasser befeuchtet und nach völliger Durchtränkung die Flüssigkeit ausgepresst. Diese ist unklar und enthält Pflanzeneiweiss aufgelöst, welches durch Zusatz von etwas Alkohol coagulirt wird, worauf sich die Flüssigkeit leicht filtriren lässt. Die klare Lösung wird nun so lange mit Alkohol vermischt, als sich noch etwas ausscheidet. Der Niederschlag ist nun unreines Diastas. Es wird mit Alkohol gewaschen, darauf in Wasser gelöst, und wieder mit Alkohol gefällt; dies wird dreimal wiederholt, wobei sich jedesmal

Digitized by Google

noch etwas Eiweiss ausscheidet. Nach dem Auswaschen mit Alkohol wird es auf eine Glasscheibe ausgebreitet und in einem 32—40° R. warmen Luftzuge oder sonst so rasch wie möglich bei mässiger Wärme getrocknet, zu Pulver zerrieben und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Das Diastas ist fest, weiss, löslich in Wasser und in Weingeist von 0,93, aber unlöslich in Alkohol; es verhält sich neutral, wird nicht von Bleiessig gefällt, verändert sich aber leicht in der Luft und wird sauer. Die Auflösung in Branntwein dagegen kann unverändert aufbewahrt werden. Seine Haupteigenschaft ist die, dass es in Wasser aufgelöst bei einer Temperatur zwischen 52 und 56° R. auf die Stärke dieselbe Wirkung ausübt, wie gekeimte Gerste bei derselben Temperatur, und zwar in solchem Grade, dass eine Lösung, die 1 Th. Diastas enthält, 2000 Th. Stärke in Dextrin und mit Sicherheit 1000 Th. in Zucker verwandelt. Aber bei einer Temperatur über 56° R. verliert es diese Eigenschaft und bleibt nun ganz ohne Wirkung auf die Stärke. — Das Diastas findet sich in den keimenden Samen der Getreidearten und in den Augen der Kartoffeln, scheint demnach von der Natur bestimmt zu sein, die unlösliche Stärke in den keimenden Samen in auflösliche Nahrungsstoffe für den Schössling zu verwandeln.

Die Zusammensetzung der Stärke ist:

	nach den Versuchen von BERZEL.	nach den Versuchen von BRUNNER	nach der Rechnung	
Kohlenstoff .	44,25	44,67	42 Aeq.	44,44
Wasserstoff .	6,67	6,36	40 —	6,16
Sauerstoff .	49,08	48,97	40 —	49,40
	100,00	100,00	2024,8	100,00

In der Medicin wird die Stärke selten, bisweilen zum innern Gebrauche, bisweilen zum Lavement verordnet, sonst auch zum Bestreuen der Pasten benutzt.

Als Verfälschungen des Stärkemehls sollen, besonders in Frankreich (Pharm. Centralbl. 1834. S. 657), Kreide, Gips und ein weisslicher Thon angewandt werden und 15 bis 20 Proc. betragen. Diese Beimischungen geben nach dem Einäschern des Stärkemehls einen bedeutenden Rückstand, welcher von reinem Stärkemehle immer weniger als ½ Proc. beträgt; sie lassen sich auch dadurch in Substanz absondern, dass man das mit heissem Wasser eingerührte Stärkemehl durch einen klar filtrirten Aufguss von Gerstenmalz unter Mitwirkung der Wärme in dünnflüssigen Stärkezucker verwandelt und diese Lösung vom Rückstande abfiltrirt. Kreide braust mit Säuren auf, Gips wird von kochendem Wasser, Thonerde und Aetzkalilauge aufgelöst.

Ein Stärkemehl, welches eine Zeit lang in ganz besonderm Rufe als Heilmittel gestanden hat und auch wohl noch bisweilen gebraucht wird, ist das Pfeilwurzelmehl, Arrow-Root, dasselbe wird aus den Knollen der *Maranta arundinacea L.* und andern Arten *Maranta*, die in Westindien und vorzüglich in Jamaica einheimisch sind (*Monandria Monogynia. Cannaeae* R. BROWN) gewonnen. Es ist ein feines weisses Pulver, welches sich durchaus wie Stärke verhält und wie diese mit kochendem Wasser eine schleimige, kleisterartige Auflösung giebt. Auch unsere *Sagittaria sagittifolia* L., Pfeilkraut, enthält in den Wurzelknollen ebenfalls ein Satzmehl, indessen stammt von ihr nicht, wie man gemeint hat, unser Arrow-Root her, wozu wohl die gebräuchliche Benennung der westindischen Mutterpflanze, Pfeilwurzel, da sie als Heilmittel bei Wunden durch vergiftete Pfeile benutzt wird, Veranlassung gegeben haben mag. Uebrigens werden die Knollen von einer Sagittariaart in Nordamerika gegessen, in China eine Art zu diesem Behufe cultivirt. In Ostindien wird aus den Knollen von *Curcuma angustifolia* ROXB. und wahrscheinlich aus mehrern Arten der

Digitized by Google

Familie der Scitamineen, welche knollenartige Anhänge an den Wurzelfasern haben, ein ähnliches Präparat gewonnen, welches auch wohl in den Handel kommt. Auch *Tacca pinnatifida* FORST. und *Tacca palmata* BLUME werden auf Otaheite und in Ostindien, in Java und den Molukken auf ähnliche Weise benutzt. In Südamerika (Santa Fé de Bogota) wird aus den Wurzelknollen der *Aracacha esculenta* DEC., einer Umbellifere, viel Arrow-Root bereitet.

Ein anderes sehr bekanntes Satzmehl ist der Sago. PELLETIER und CAVENTOU sahen zwar den Sago sowie die Tapioka (das durch einiges Backen schon veränderte Stärkemehl von *Jatropha Manihot*, das in Indien statt der Kartoffel gebraucht wird) als besondere Arten von Stärkemehl an, weil sie durch Jod blau gefärbt werden, sich jedoch in kaltem Wasser zum Theil auflösen; indessen rührt dieser Unterschied wahrscheinlich nur davon her, dass sie durch die erlittene Hitze etwas verändert worden sind.

Der Sago, kleine rundliche, weissliche oder röthliche, sehr harte, elastische, halbdurchsichtige Körner, wird auf den Molukken aus dem Marke der Sagopalme (*Sagus farinaria* RUMPH.) bereitet. Der Baum wird 30 Fuss hoch und erreicht oft eine solche Dicke, dass ein Mensch nicht im Stande ist, denselben zu umfassen. Er ist zum Umhauen gut, wenn sich seine Blätter mit einem weisslichen Mehle überziehen, oder wenn etwas mit einem Holzbohrer herausgezogenes Mark bei dem Verdünnen mit Wasser Satzmehl fallen lässt. Nachdem der Baum umgehauen worden, wird der Stamm in Stücke zerschnitten, diese in vier Theile gespalten und das Mark herausgenommen, welches hierauf zerquetscht und mit Wasser verdünnt wird. Das auf die gewöhnliche Weise erhaltene Satzmehl ist sehr weiss und fein und wird von den Einwohnern der Molukken zum Brote und zu einigen wohlschmeckenden und nahrhaften Speisen benutzt. Nur wenn sie dasselbe in den Handel bringen wollen — der Sago wurde zuerst in England 1729, in Frankreich 1740 und in Deutschland 1744 bekannt — treiben sie das noch feuchte Satzmehl durch eine mit Löchern versehene Metallplatte, dadurch verwandeln sie dasselbe in kleine Körner, welche sie vollends, unter beständigem Umrühren, in flachen, gelind erwärmten Pfannen trocknen. Durch dieses schwache Rösten erhält auch der Sago die gewöhnliche röthliche Farbe, welche jedoch von GUIBOURT einem fremden Bestandtheile zugeschrieben wird. (Vergl. BUCHN. Repert. XXXIII. 1829. S. 46. u. TH. MARTIUS ebend. IV, 1836. S. 157). In Indien (BRANDES' Archiv XXIX. S. 272) wird Sago von *Cycas circinalis* L., in Japan von *C. revoluta* THUNB., in Tunkin und Cochinchina von *C. inermis*, auf der Küste Malabar von *Borassus gomutus* und *Corypha umbracalifera* u. s. w. gewonnen.

Es rühren also die verschiedenen Qualitäten des Sago und der verschiedene Stärkemehlgehalt von diesen verschiedenen Palmarten her, so wie von der Epoche der Gewinnung und der Bereitungsmethode.

Als Abänderungen der Stärke sind anzusehen das Inulin aus der Alantwurzel und das Moosstärkemehl.

**Anime. *Anime. Animeharz.*

Dieses Harz wurde im 16. Jahrhunderte in Europa bekannt und ist häufig mit dem Kopal verwechselt worden.

Als Mutterpflanze dieses Harzes hat v. MARTIUS *Hymenaea Courbaril* bezeichnet. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass viele Hymenäa-Arten, die Gattung *Trachylobium* und *Vouapa phaselocarpa* (Abbild. HAYNE XI. 6 bis 20. Ord. nat. Leguminosae) Kopal geben, d. h. westindischen Kopal, der von den

Digitized by Google

Engländern und Portugiesen *Anime* genannt wurde. Das ächte Anime (sowie das Takamahak) ist von einer *Icica* abzuleiten, oder von einem *Elaphrium*, beides Gattungen aus der sehr harzreichen Familie der Amyrideen. (Nees v. Esenbeck sucht die Sorten näher zu charakterisiren. Handb. 3. Bd. S. 434.)

Das ächte Anime ist eine in dem Handel ziemlich seltene Substanz; man verkauft unter diesem Namen mehrere, ebenso von dem ächten Anime als unter sich verschiedene harzige Substanzen. Gewöhnlich kommt das Anime, auch Fluss- oder Courbarilharz genannt, in Thränen oder unregelmässigen gelblichen oder röthlichen, mit einer Art grauen Staubes bedeckten Stücken vor (seltener in grossen Kuchen); es ist auf dem Bruche glänzend und von sehr gewürzhaftem Geruche.

Graf Domenico Paoli giebt (Trommsd. N. J. IX. 1. 1824. S. 40) eine Beschreibung des orientalischen Animeharzes, welches nach Guibourt gar nicht mehr im Handel vorkommt. Es bildet unregelmässige Massen von verschiedener Grösse, welche von zwei verschiedenen Substanzen gebildet zu sein scheinen, von denen die innere undurchsichtig, hellgelb oder blassgelb ist und den grössten Theil bildet; die andere durchsichtig, mit einer gelben, sich mehr ins Röthliche ziehenden Farbe erscheint. Spec. Gew. = 1,0272. Es fliesst bei mässiger Wärme; an der Lichtflamme schmilzt es und brennt mit einer glänzenden Flamme und unter Entwickelung eines harzigen, sehr angenehmen Geruches. Es löst sich in Alkohol, besonders bei Mithülfe der Wärme, ohne Rückstand auf und bildet damit eine durchsichtige, helle, strohgelbe Tinctur, die das Lackmus nicht bemerklich röthet.

Dieses Harz wurde durch die Portugiesen aus Afrika nach Europa gebracht. Welche Pflanze dasselbe hervorbringt, ist nicht zu bestimmen, auch nicht einmal mit Wahrscheinlichkeit zu untersuchen.

Das amerikanische Anime bildet unförmliche Massen von der Grösse einer Haselnuss bis zu der einer Wallnuss. Es ist mit einem weissen Mehle bedeckt, welches vielleicht von dem Reiben herkommt, welchem das Harz auf dem Transporte ausgesetzt ist. Es hat einen angenehmen Geruch, welchen es besonders beim Verbrennen verbreitet. Am Lichte entzündet es sich und brennt mit Flamme. Spec. Gew. = 1,0322. Es ist in seiner ganzen Masse durchsichtig. In der Farbe nähert es sich dem reinsten *Olibanum in lacrymis;* einige Stücke sind jedoch zum Theil opak. Einige Zeit im Munde gehalten, wird es weich wie Mastix, dem es sich auch im Geschmacke nähert. Im Alkohol löst es sich zum Theil auf, mit Hinterlassung eines weissen, harzigen, glutinösen, im Wasser oben schwimmenden und darin unlöslichen Rückstandes. Dieser Rückstand löst sich jedoch in Alkohol bei der Wärme, wenn er mit Terpenthin vereinigt wird.

Dieses ist nun das im Handel gewöhnlich vorkommende, fälschlich der *Hymenaea Courbaril* zugeschriebene Animeharz, dessen Massen häufig sehr verschieden sind, sowohl in Hinsicht der Farbe, welche zwischen Braun, Gelb und Weiss variirt, als in Hinsicht der Durchsichtigkeit, indem manche Stücke, welche auch specifisch leichter sind, weisse oder gelbe, völlig undurchsichtige, im Bruche nicht harzige Massen bilden. Nicht selten findet man auch in den Stücken Bruchstücke einer Rinde, welche im Aeussern der Eichenrinde nicht unähnlich ist.

Die *Resina Anime americana brunea*, welches Harz sich auch, obwohl sehr selten, im Handel unter dem Namen *Gummi Anime* findet, kommt in grössern und kleinern Bruchstücken und in Massen vor und ist, wie das vorhergehende, mit einem weisslichen Pulver bestreut. In seiner Masse bemerkt man einige blasige Höhlen, wodurch man glauben könnte, dass es eine Schmelzung erlitten

Digitized by Google

habe. Sein frischer Bruch ist unregelmässig, wenig glänzend und etwas splittrig. In der Farbe gleicht es etwas dem *Bdellium* in Massen, von welchem es sich jedoch durch den weniger glänzenden Bruch und dadurch unterscheidet, dass es mehr braungrün ins Röthliche gefärbt ist. Es ist zerbrechlich, hat einen angenehmen Harzgeruch; zwischen den Zähnen zerbröckelt es, ehe es sich erweicht. Im Innern fast undurchsichtig, zeigt es sich nur in einigen Punkten an seinen Kanten durchsichtig. Spec. Gew. = 1,0784. An der Flamme entzündet es sich und verbrennt mit einem angenehmen Geruche. Auf Kohlen verbrennt es mit starkem Rauche und Geruche, welcher sich dem des Olibanums nähert. Mit Alkohol giebt es, wie das orientalische Anime, eine strohgelbe Tinctur von schwach bitterm Geschmacke.

Nach Dom. Paoli besteht das Anime aus: in Alkohol löslichem Harze 54,30; in Alkohol unlöslichem Unterharze, glutinös, blassgelb und von der Consistenz des Terpenthins, 42,80; flüchtigem Oele 2,40. Häufig kommt jetzt statt des Animeharzes eine Art Takamahaka im Handel vor.

Die Einwohner brauchen diese Substanz zum Leuchten als Fackeln und zum Ueberfirnissen ihrer Geräthe. Jedoch benutzt man es in Deutschland noch zu Räucherungen und in Brasilien gegen langwierigen Husten und Lungenaffectionen, selbst bei Blutspucken und anfangender Lungensucht.

Interessante Nachrichten über Einsammlung und Benutzung des Anime in Brasilien findet man in Buchn. Repert. XVII. 2. S. 485.

Aqua Amygdalarum amararum. *Bittermandelwasser.*

Nimm: *Bittere Mandeln zwei Pfund.*

Sie werden zerstossen und durch Auspressen, wobei man Wärme vermeidet, von dem fetten Oele befreit. Der Kuchen werde in ein Pulver gebracht und mit

Zehn Pfunden Fluss- oder Regenwasser abgerieben.

Die Mischung schütte mit zugegossenen

Vier Unzen höchstrectificirten Weingeistes

in eine so construirte Destillirblase, dass aus einem andern Gefässe entwickelte Wasserdämpfe hinübergehen. Die Destillation geschehe durch diese Dämpfe, bis *zwei Pfund* übergegangen sein werden.

Es werde vorsichtig in kleinen gut verstopften Gefässen aufbewahrt.

Es sei klar oder bisweilen ein wenig trübe, und zwei Unzen müssen 6,66 bis 7 Gran gut getrocknetes Cyansilber geben, was in jeder Unze Bittermandelwasser $^2/_3$ Gran wasserleere Cyanwasserstoffsäure anzeigt.

Die Destillation der Wässer geschieht im Allgemeinen in den bekannten Destillirblasen. Die Blase ist von Kupfer, muss aber stets inwendig gut verzinnt sein. Der Helm ist von reinem englischen Zinn, weil durch die flüchtigen Theile, welche aus den Pflanzen mit den Wasserdämpfen zugleich mit hinübergeführt werden, eine Verunreinigung der Wässer mit Kupfer herbeigeführt werden kann. Die Kühlröhre und der Kühlapparat, der verschiedentlich eingerichtet sein kann (Buchn. Repert. XXIV. 432 und XXVI. 456; ferner Schrader's Apparat in Trommsd. N. J. I. 1. 266; Pleischl in Buchn. Repert. XIV. 26) müssen ebenso von reinem Zinn angefertigt sein.

Digitized by Google

Man hat aber auch grosse Kochapparate eingerichtet, bei denen die Benutzung der Wasserdämpfe zu vielen gleichzeitigen Operationen ausgeführt worden ist, dass sie nämlich zur Bereitung der Infusionen und Decocte, zur Abdampfung der Extracte und Salzlösungen, zur Bereitung der destillirten Wässer dienen, und wobei das einfache destillirte Wasser in hinreichender Menge als Nebenproduct gewonnen wird. Ein solcher Apparat ist der von Zeise angegebene (Beiträge zur Nutzanwendung der Wasserdämpfe. 1826). Als besonders brauchbar hat sich aber der von Beindorff angegebene Koch- und Destillirapparat erwiesen, wovon eine Beschreibung und Abbildung sich findet in Geiger's Magazin 1825. XI. 174 und 294 und XIV. 1826. 390. (Vgl. auch Brandes's Archiv XIV. 244.) Veränderungen und Verbesserungen dieses Apparats findet man noch in den Abhandlungen von Eulenburg und Brandes in Brandes's Archiv XVI. 69 und XXI. 140 und 152. Vorzüglich empfehlenswerth scheint der von Dyck (Buchn. Repert. XXIX. 94) beschriebene und ausgeführte Apparat zu sein. So unläugbar nun auch die Vortheile sind, welche eine solche Vorrichtung gewährt, so hat dies doch nur Gültigkeit für einen Geschäftsbetrieb von einem gewissen Umfange, der eine fast unausgesetzte Benutzung desselben gestattet, so dass die Kosten für das Brennmaterial gedeckt werden, welches zur ununterbrochenen Erzeugung der Wasserdämpfe verbraucht wird.

Beim Destilliren wird die Blase, die nicht nur selbst gehörig rein sein, sondern deren Helm und Kühlröhre auch vor dem jedesmaligen Gebrauche nochmals ausgespült werden muss, aus den bei Aqua destillata anzuführenden Gründen, nicht über $\frac{2}{3}$ angefüllt, damit die kochende Flüssigkeit nicht übersteige, sie muss jedoch auch so viel Wasser enthalten, dass, nachdem die verlangte Menge abgezogen worden ist, doch noch hinlängliche Flüssigkeit bleibe, damit nicht die Masse anbrenne und das Destillat einen empyreumatischen Geruch erhalte. Man sucht die Flüssigkeit möglichst bald zum gelinden Aufkochen zu bringen, dämpft dann aber sogleich etwas das Feuer, um das Uebersteigen zu verhüten. Das Feuer wird jetzt mässig und gleichförmig unterhalten, so dass die Flüssigkeit beständig kocht und das Destillat in einem dünnen Strahle abfliesst. Der Kühlapparat muss aber vollkommen im Stande sein, die Dämpfe zu verdichten und zugleich so abzukühlen, dass das Destillat nicht warm gehe. Wenn nämlich die Dämpfe nicht vollständig im Kühlapparate erkalten, sondern noch warm in die Vorlage gelangen, welches auch bei sonst gutem Kühlapparate durch zu sehr übereilte Destillation bewirkt wird, so verderben die destillirten Wässer leicht, werden bald zähe und verlieren den Geruch. Besteht der Kühlapparat in einem Kühlfasse, und erlaubt es die Oertlichkeit, so kann man das Wasser in dem Kühlfasse stets kalt dadurch erhalten, dass man aus einem hochgestellten Behälter kaltes Wasser durch ein Rohr auf den Boden des Kühlfasses leitet, während das leichtere warme Wasser oben abgeleitet wird. Wo diese Vorrichtung nicht anzubringen ist, muss man das warme Wasser aus dem obern Theile des Kühlfasses fleissig ablassen und kaltes hinzutragen. Wenn das destillirte Wasser ätherisches Oel enthält, so muss dieses gehörig abgesondert und dann das Wasser durch ein reines weisses Colatorium geseihet werden. Ist das destillirte Wasser in mehreren Flaschen vertheilt, so muss es vor dem Aufbewahren gemischt werden.

Die Substanzen, welche zur Bereitung der destillirten Wässer dienen sollen, müssen von untadelhafter Beschaffenheit sein, auch vorher zerschnitten oder zerstossen werden; wenn sie von sehr harter Beschaffenheit sind, so ist eine der Destillation vorhergehende Maceration erforderlich, die auch durch andere Rücksichten geboten werden kann. Hierbei erzeugt sich aber bei vielen, selbst an und für sich geruchlosen, Vegetabilien in Folge einer Art Gährung, wie

Digitized by Google

Buchner gefunden hat, eine eigenthümliche flüchtige Substanz, Fermentol genannt, welche bei der Destillation mit dem Wasser zugleich übergeht und ein Destillat giebt, welches etwas trübe, von eigenthümlich durchdringend belebendem und aromatischem Geruche ist, Nase und Auge reizt, stark aber schnell vorübergehend brennend schmeckt.

Die frisch destillirten Wässer haben häufig einen unangenehmen Geruch, der sich beim Aufbewahren in nur mit Papier verbundenen Kannen oder Flaschen im kühlen Keller sehr verbessert und auch stärker wird. Werden sie in recht fest verstopften Flaschen aufbewahrt, so verderben die Wässer, wie die Erfahrung gelehrt hat, nur um so früher. Doch darf dies Aufbewahren nicht leicht über ein Jahr gehen, weil die destillirten Wässer zu lange aufbewahrt verderben. Licht, Luft und Wärme befördern dieses Verderben sehr, daher in den Apotheken selbst nur kleine, dem Verbrauche angemessene Quantitäten gehalten werden müssen. Mehrere Wässer, wie Lindenblüth-, Lilien-, Löffelkrautwasser u. s. w. halten sich bei aller Sorgfalt im Aufbewahren doch nur kurze Zeit, und können darum nie lange vorräthig gehalten werden; bei andern, wie beim Rosenwasser, wird der Geruch mit der Länge der Zeit bis auf einen gewissen Punkt angenehmer.

Um das baldige Verderben der destillirten Wässer möglichst zu verhüten, welches vorzüglich durch die bei der Destillation mit übergerissenen schleimigen Theile eingeleitet und befördert wird, hat man solche Vorrichtungen vorgeschlagen und ausgeführt, in welchen die auszuziehenden Substanzen nicht mit dem Wasser selbst in Berührung kommen, sondern nur von den Dämpfen des kochenden Wassers durchdrungen werden, welche durch die nachfolgenden verdrängt mit den flüchtigen Theilchen der der Destillation unterworfenen Substanzen beladen in den Helm sich erheben und übergehen. Dieser Zweck kann nun dadurch erreicht werden, dass man in dem obern Theile der Blase auf einem angebrachten Ringe ein fein durchlöchertes metallenes Sieb ruhen lässt, welches zur Aufnahme der auszuziehenden Substanzen bestimmt ist, oder man leitet die heissen Wasserdämpfe in ein zweites mit dieser Vorrichtung, wie die Blase mit einem Helme versehenes Gefäss, und dieser zweite Helm wird erst mit dem Kühlfasse in Verbindung gesetzt. (Voget in Brandes's Archiv XXI. S. 42; vergl. auch Firnhaber und Büchner in Brandes's Archiv VII. S. 98 und 284.)

Die Güte der destillirten Wässer besteht im Allgemeinen darin, dass sie farblos, dünnflüssig und nicht durch herumschwimmende Fäden und Flocken getrübt sind, dass sie den Geruch und Geschmack der Substanzen, aus denen sie bereitet sind, in hohem Grade und rein besitzen, da sie eigentlich als Lösungen ätherischer Oele und flüchtiger Stoffe in Wasser oder wässrigem Weingeiste zu betrachten sind, und dass sie nicht brenzlich riechen. Werden sie wiederholt über eine frische Menge derselben Substanz abgezogen, um sie noch mehr mit dem destillirbaren Stoffe dieser Substanz zu beladen, so wird diese Operation das Cohobiren, die Producte selbst werden cohobirte Wässer (*Aquae cohobatae*) genannt.

Die destillirten Wässer, welche ätherisches Oel enthalten, haben, wie Gruner (Jahrb. f. prakt. Pharm. 1844. VII. 304) gezeigt hat, die Eigenschaft, einen dem in ihnen enthaltenen Antheile ätherischen Oels entsprechenden Antheil Jod zu absorbiren, so dass dieses dann nicht auf Stärkemehl wirkt. Man kann demnach die Güte eines destillirten Wassers bestimmen, wenn man ermittelt, wie viel Jod es dergestalt binden kann, was am besten dadurch geschieht, dass man sich einer mit Wasser verdünnten Jodtinctur von bestimmtem Gehalte bedient; je mehr Jod absorbirt wird, desto reicher ist das Wasser an ätherischem Oele. So absorbirten z. B. ½ Unze Fenchelwasser und Pfeffermünzwasser 0,08

Digitized by Google

Gr. Jod, wogegen von derselben Menge Zimmtwasser, Baldrianwasser etc. nur 0,04 Gr. Jod aufgenommen wurde.

Wir kommen jetzt zu der Bereitung des Bittermandelwassers.

Hierzu sollen die bittern Mandeln zerstossen und durch Auspressen wenigstens von dem grössten Theile ihres fetten Oeles befreit werden, wobei jedoch durchaus nicht Wärme angewandt werden darf, weil man sonst ein blausäurehaltiges fettes Oel erhält, wogegen das kalt abgepresste eben so frei von Blausäure ist, wie das aus den süssen Mandeln gewonnene. Die jetzt rückständige Mandelmasse wird mit der vorgeschriebenen Quantität Wasser in kleinen Zusätzen zerrieben, gemischt und dann in einem gut verschlossenen Gefässe 12 Stunden hindurch stehen gelassen. Diese längere Zeit dauernde gegenseitige Berührung der Mandelmasse mit dem Wasser ist, wie auch durch Versuche von Geiger (Annal. d. Pharm. XIII. 1835. S. 195) bewiesen worden, durchaus zur Erzeugung des blausäurehaltigen flüchtigen Bittermandelöls nöthig (vergl. *Amygdalae amarae*), und eine gleich bewirkte Destillation giebt ein bedeutend weniger wirksames Präparat; ja Veling (Archiv d. Pharm. 1845. XLIII. 297) giebt an, die grösste Ausbeute nach dreitägiger Digestion bei 37,5—50° C. = 30—40° R. erhalten zu haben. Um die Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin nicht zu schwächen, ist es ferner rathsam, die vorgeschriebene Menge Weingeist nicht gleich anfangs, sondern erst kurz vor der Destillation dem Gemische zuzusetzen, ja Geiseler (Archiv d. Pharm. 1837. X. S. 50) erklärt den Zusatz von Weingeist bei der Destillation überhaupt für schädlich und soll derselbe erst dem Destillate zugesetzt werden, wodurch dasselbe an Haltbarkeit gewinnt. Die Destillation selbst ist aber mit einigen Schwierigkeiten verbunden; die den Boden der Blase bedeckende Bittermandelkleie quillt nämlich bei der ersten Einwirkung des Feuers zu einer kleisterartigen Masse auf, wodurch die Mittheilung der Wärme an die obern Schichten verhindert, der untere Theil aber angebrannt und hierdurch der Gehalt an Oel in dem Destillate vermindert wird. Bei Steigerung der Temperatur mengen sich die untern wärmern mit den obern kältern Schichten; es entsteht eine ausnehmend rasche und starke Dampfbildung, welche ein plötzliches Steigen der Masse zur Folge hat. Die flüchtigeren Bestandtheile des Destillats entwickeln sich in so grosser Menge, dass sie auch durch die besten Kühlapparate nicht verdichtet werden können, so dass die an der Oeffnung der Kühlröhre entweichenden Dämpfe in diesem Zeitpunkte sich anzünden lassen und mit grosser leuchtender Flamme verbrennen. Gerade die ersten Producte der Destillation sind aber am reichsten an Blausäure und diese gehen nicht selten zum grossen Theile verloren. Der Cyan- oder Blausäuregehalt nimmt in demselben Verhältnisse ab, als die Destillation vorschreitet. Das zuerst übergehende Wasser ist farblos und klar und enthält die grösste Menge Oel, das später kommende ist unklar und milchig und enthält nur wenig Oel, wird aber augenblicklich klar, wenn man es mit dem an Blausäure reicheren ersten mischt, woraus zu folgen scheint, dass die Blausäure oder der cyanhaltige Körper, welcher ein Bestandtheil dieser Wässer ist, die Auflöslichkeit des Oels in Wasser in hohem Grade befördert.

Um nun jenes so schädliche Anbrennen zu vermeiden, muss man es verhindern, dass die Mandelemulsion den Boden des Destillirgefässes berühre, was sehr gut auf die von Mohr angegebene Weise erreicht wird. Man legt eine Schicht Stroh von 2 Zoll Höhe oder darüber auf den Boden der Destillirblase und breitet ein Stück grobes Leinenzeuch darüber aus, so dass es an den Wänden in die Höhe steht. Man giesst nun reines Brunnenwasser in die Blase, bis es über dem Tuche sichtbar wird und giebt nun die Emulsion so allmählig auf

Digitized by Google

das Tuch, dass sie sich so wenig als möglich mit dem darunter befindlichen Wasser vermischt. Die Destillation, eine eigentliche Dampfdestillation, geht dann bei langsam gesteigertem Feuer sehr leicht vor sich; die reinen Wasserdämpfe durchdringen vom Boden aus das Stroh und Leinenzeuch, coaguliren das Emulsin, welches nun nicht mehr leicht durch das Leinenzeuch hindurchfällt und nehmen die flüchtigen Stoffe mit hinüber. Sobald das Kochen so weit gediehen ist, dass die Dampfblasen sich oben öffnen, ist keine Gefahr des Uebersteigens mehr vorhanden. Veling giebt an, das Anbrennen durch feinen gewaschenen Sand verhindert, und bei Destillation über freiem Kohlenfeuer, und zwar ohne Zusatz von Weingeist die grösste Ausbeute erhalten zu haben. Bei dem Beindorff'schen Apparate muss der äussere Wasserkessel als Destillirblase benutzt werden. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis genau die vorgeschriebene Menge übergegangen ist, damit das Wasser stets von möglichst gleicher Stärke, d. h. von einem möglichst gleichen Gehalte an blausäurehaltigem Bittermandelöle sei. Dieses hängt aber (Geiseler a. a. O.) zum Theil von dem Betriebe der Destillation, zum Theil aber auch von der Beschaffenheit der Mandeln ab. Hinsichts der letzteren lässt sich jedoch nicht angeben, welchen Einfluss Einsammlungszeit, Jahrgang und Klima auf die bittern Mandeln haben, er scheint jedoch nicht ganz unbedeutend zu sein, wenn man die verschiedenen Angaben über den Blausäuregehalt des Bittermandelwassers, oder über die Ausbeute an Bittermandelöl zusammenstellt, wobei jedoch auch die verschiedene Behandlungsweise bei der Destillation zu berücksichtigen ist. Unsere Pharmakopöe schreibt Dampfdestillation vor, wobei die Temperatur etwas unter 100° C. bleibt; wir haben aber schon bei der Blausäure auf die abweichenden Angaben über den Temperaturgrad aufmerksam gemacht, bei welchem die Destillation bewirkt werden soll. Dasselbe ist denn auch hier der Fall, indem von mehreren Seiten Dampfdestillation bei der Bereitung des Bittermandelwassers für nicht anwendbar erklärt wird, weil eine etwas höhere Temperatur als die des Wasserdampfs erforderlich ist, um alles flüchtige Oel überzutreiben. Durch ein Chlorcalciumbad lässt sich aber die höhere Temperatur erreichen, ohne dass ein Anbrennen der Masse zu besorgen ist. Ein gut bereitetes und gut aufbewahrtes Wasser behält seinen Cyangehalt sehr wenig vermindert selbst Jahre lang; nicht so in schlecht verschlossenen und verwahrten Gefässen. Zeller (Jahrb. f. prakt. Pharm. 1845. X. 73 und 137) hat die Angaben des Gehalts an Cyan in dem aus gleichen Theilen Mandeln bereiteten Wasser in einer Tabelle zusammengestellt. Eine Rectification des Wassers ist zu vermeiden.

Das Bittermandelwasser ist klar oder wenig trübe, hat den starken Geruch nach Blausäure, und muss davon so viel enthalten, dass 2 Unzen Wasser 6,66 bis 7 Gran Cyansilber geben, was $\frac{3}{8}$ Gran wasserleerer Blausäure in einer Unze anzeigt. Hiernach müssen drei Unzen Bittermandelwasser so viel wasserleere Blausäure enthalten, als 100 Gran der officinellen Blausäure. Die Prüfung auf den Cyangehalt muss hier aber etwas abgeändert werden. Wenn man zu dem Bittermandelwasser wie zum Kirschlorbeerwasser eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyde hinzusetzt, so entsteht nicht, wie bei der reinen Blausäure, sogleich ein Niederschlag von Cyansilber, sondern gewöhnlich nur eine Opalisirung, und nur ein kleiner Theil der im Wasser enthaltenen Cyanwasserstoffsäure wird als Cyansilber ausgeschieden; die Gegenwart des im Wasser aufgelösten ätherischen Oels hindert die Entstehung des unlöslichen Cyansalzes. Wenn man aber die Auflösung des salpetersauren Silberoxydes mit soviel Aetzammoniak versetzt, dass der zuerst entstandene Niederschlag völlig klar wieder aufgelöst ist, diese Flüssigkeit dann in das Bittermandelwasser bringt, und hierauf Salpetersäure zusetzt, so wird alles Cyansilber ausgeschieden, aus dessen

Digitized by Google

Gewichte nach dem Verhältnisse von 40 zu 2 der Gehalt an wasserleerer Blausäure in dem Wasser berechnet wird.

Bei nicht gehöriger Aufbewahrung erzeugt sich bisweilen in dem Bittermandelwasser ein gelber Bodensatz. Die Entstehung desselben beruht auf einer Oxydation auf Kosten des Sauerstoffs der Luft. In der Wärme entwickelt er den Geruch nach Blausäure, der auch beim Schmelzen mit Aetzkali hervortritt. (VELING a. a. O.)

Um das Bittermandelwasser von dem ganz ähnlichen Kirschlorbeerwasser, ausser seinem stärkeren und schärferen Geruche und Geschmacke, bestimmter unterscheiden zu können, hatte GIESSE die Aetzammoniakflüssigkeit empfohlen, durch welche das Bittermandelwasser, nicht aber das Kirschlorbeerwasser milchig getrübt werden soll. Dies gilt, nach ZELLER, jedoch nur relativ, so dass die Trübung in dem ersteren nach wenigen Minuten, in dem zweiten aber langsamer eintritt, beide Proben aber nach 1 bis 2 Stunden, und zwar nach dem Grade des Cyangehalts, undurchsichtig erscheinen. Nach 6 Stunden nimmt die Trübung des Bittermandelwassers eine gelbliche Farbe an, und nach eben so viel Zeit hat sich ein röthlichgelbes Sediment abgesetzt; bei dem Kirschlorbeerwasser tritt die erstere Erscheinung nach 24 Stunden, die letztere erst nach mehreren Tagen ein.

Aqua aromatica. *Gewürzhaftes Wasser.*

Nimm: *Salbeikraut acht Unzen,*
Rosmarinkraut,
Pfeffermünzkraut,
Lavendelblumen, von jedem *vier Unzen,*
Fenchelsamen,
Zimmtcassia, von jedem *zwei Unzen.*

Nachdem diese zerschnitten und zerstossen worden, werden aufgegossen
rectificirter Weingeist sechs Pfund,
Brunnenwasser zwanzig Pfund.

Macerire es vier und zwanzig Stunden hindurch, und ziehe durch Destillation *zwölf Pfund* ab. Bewahre es in gut verstopften Gefässen auf.

Es sei trübe, von starkem gewürzhaften Geruche.

Dieses destillirte Wasser ersetzt die *Aqua cephalica*, *Aqua s. Balsamus Embryonum*, Kinderbalsam, Mutterkaffee. Es sieht milchig aus und hat einen starken gewürzhaften Geruch und Geschmack. In früherer Zeit ist es sehr häufig von den Frauen zur Zeit der Schwangerschaft innerlich genommen worden, jetzt wird es mehr zum Waschen des Leibes angewandt, ist jedoch überhaupt ziemlich ausser Gebrauch gekommen.

Aqua Asae foetidae composita. *Zusammengesetztes Stinkasandwasser.*

Nimm: *Stinkasand,*
Angelikawurzel,
Kalmuswurzel, von jedem *drei Drachmen,*

Digitized by Google

Nachdem sie zerschnitten und in eine Retorte geschüttet worden, giesse auf

Brunnenwasser eine hinreichende Menge,
höchstrectificirten Weingeist drei Drachmen.

Durch Destillation ziehe sechs Unzen über. Bewahre es in gut verstopften Gefässen.

Es sei trübe.

Aqua Calcariae. *Kalkwasser.*
(Aqua Calcis.)

Nimm: *Frisch zubereiteten Kalk ein Pfund.*
Allmählig giesse darauf
gemeines Wasser dreissig Pfund.

Nach beendigtem Aufwallen werde es öfter durchgerührt, und nachdem sich der nicht gelöste Kalk zu Boden gesetzt hat, werde das darüber stehende Wasser abgegossen, und in gut verstopften Flaschen aufbewahrt.

Es sei klar, ohne Bodensatz, von alkalischem Geschmacke.

Die Anfertigung des Kalkwassers geschieht am Besten dadurch, dass man auf frisch gebrannten Kalk kaltes Wasser allmählig aufgiesst, so dass er sich in Kalkhydrat umändert, welches man dann mit vielem Wasser übergiesst, umrührt und stehen lässt. Heisses Wasser ist zu vermeiden, weil der Kalk die Eigenschaft hat, sich in grösserer Menge in kaltem Wasser aufzulösen als in heissem. 1 Th. Kalkhydrat löst sich nämlich bei gewöhnlicher Temperatur in 6—700 Theilen Wasser auf, von heissem Wasser erfordert es aber 12—1300 Theile, daher trübt sich auch kalt bereitetes Kalkwasser beim Aufkochen. Nachdem das Wasser ungefähr mehrere Stunden lang mit dem Kalke in Berührung gewesen ist, giesst man es klar ab und verwahrt es in gut verstopften Flaschen. Man kann es jedoch auch, um es immer so stark wie möglich zu haben, in den Flaschen auf etwas Kalkhydrat stehen lassen, und beim jedesmaligen Gebrauche das klare Wasser von oben mit einem Heber abnehmen. Man muss aber zur Bereitung des Kalkwassers nicht Brunnenwasser, sondern Regen- oder Flusswasser anwenden.

Das Kalkwasser ist vollkommen klar und durchsichtig, es hat einen schrumpfenden, schwach alkalischen Geschmack, bräunt das Kurkumepapier bedeutend, und überzieht sich an der Luft mit einer Haut von kohlensaurer Kalkerde, die späterhin zu Boden sinkt, worauf sich eine neue bildet, welches so lange fortgeht, bis die Kohlensäure aus der Luft den ganzen Kalkgehalt des Wassers niedergeschlagen hat. Wird kohlensaures Gas in das Kalkwasser gebracht, so trübt es sich sogleich stark, und eben aus demselben Grunde wird es auch durch kohlensaure Alkalien stark gefällt, welches also Proben von der guten Beschaffenheit des Kalkwassers sind. Kocht man das Kalkwasser in einer Retorte zur Hälfte ein, und lässt es mit Ausschluss der Luft langsam erkalten, so schiesst das Kalkhydrat daraus in kleinen nadelförmigen Krystallen an. Wenn man das Kalkwasser unter der Glocke der Luftpumpe abdunstet, so krystallisirt das Kalk-

Digitized by Google

hydrat, wie GAY-LUSSAC gefunden hat, in regelmässigen sechsseitigen Prismen, die aus 1 At. Kalk und 1 At. Wasser, oder dem Gewichte nach aus 76 Kalk und 24 Wasser bestehen. Das Kalkhydrat ist $\dot{Ca}\dot{H} = 468{,}498$.

Die Güte des Kalkwassers wird an den oben angeführten Eigenschaften und an dem reichlichen rothgelben Niederschlage erkannt, den es in der Auflösung des ätzenden Quecksilbersublimats erzeugt.

Das Kalkwasser wird innerlich und äusserlich für sich gebraucht, indem es nicht leicht eine Beimischung verträgt; mit den fetten Oelen bildet es ein Liniment, mit dem Quecksilbersublimat die *Aqua phagedaenica*. Das Kalkwasser ist ein Reagens auf Arsenik, auf Kohlensäure, Phosphorsäure und Quecksilbersublimat. Auf verschiedene Metalloxyde, vorzüglich auf die von Blei und Quecksilber, wirkt es auflösend. (Bleisaurer Kalk u. s. w.)

Aqua Cascarillae. *Kaskarillwasser.*

Nimm: *Zerstossene Kaskarillrinde ein Pfund.*
Gemeines Wasser soviel als hinreichend ist.
Es werden *zehn Pfund* abdestillirt.

Es sei klar.

Die Kaskarillrinde enthält unter ihren Bestandtheilen ein ätherisches Oel, von welchem der eigenthümliche Geruch der Rinde herrührt. Dasselbe geht bei der Destillation mit den Wasserdämpfen zugleich über, so dass das über die Rinde abgezogene Wasser stark darnach riecht.

Aqua Cerasorum amygdalata. *Mandelhaltiges Kirschwasser.*

Nimm: *getrocknete,* zugleich mit den Kernen zerstossene *saure Kirschen,*
zerstossene *bittere Mandeln,* von jedem *ein Pfund.*
Gemeines Wasser, so viel als genug ist.
Es werden *vier und zwanzig Pfund* abdestillirt.

Es sei ein wenig trübe, zuletzt klar.

Von den Kirschkernen ist es bekannt, dass sie beim Zerreiben den Geruch, und beim Kauen den Geschmack nach bittern Mandeln entwickeln, und das über zerstossene Kirschkerne abgezogene Wasser enthält wie das Bittermandelwasser Blausäure. Aber auch das abgesonderte Fleisch von den frischen Früchten giebt nach ZELLER (Jahrb. f. prakt. Pharm. 1845. X. 73 und 137) ein Destillat, welches neben einem starken lieblichen Geruche auch etwas Blausäure enthält. Nach ZELLER wechselt aber auch in dem Kirschwasser der Blausäuregehalt nach dem Klima, nach den Jahrgängen und nach den Kirschsorten, wie aus der von ihm zusammengestellten Tabelle erhellt. Wenn nun auch in unserer Vorschrift nichts über den Blausäuregehalt des mandelhaltigen Kirschwassers bestimmt ist, so ist doch die Blausäure der wesentlichste Bestandtheil desselben, und bei der medicinischen Anwendung desselben muss hierauf, besonders bei Kindern, Rücksicht genommen werden.

Digitized by Google

Aqua Chamomillae. *Kamillenwasser.*

Nimm: *Gemeine Kamillenblumen zwei Pfund.*
Gemeines Wasser, so viel als hinreichend ist.

Es werden *zwanzig Pfund* abdestillirt.

Es sei klar.

Aqua Cinnamomi simplex. *Einfaches Zimmtwasser.*

Nimm: *Zerstossene Zimmtcassia ein Pfund,*
Gemeines Wasser, so viel als hinreichend ist.

Es werden *zehn Pfund* abdestillirt.

Es sei trübe, nach einiger Zeit klar.

Frisch bereitetes Zimmtwasser ist gewöhnlich etwas milchig, von starkem, süssem, etwas brennendem Zimmtgeruche und Geschmacke, mit der Zeit setzt sich etwas von dem schweren Oele zu Boden, das Wasser wird klarer, aber auch schwächer am Geruche und Geschmacke. Es ist ein sehr angenehmes destillirtes Wasser.

Stockmann (Trommsd. N. J. 1827. XIV. 1. S. 237) bemerkte in dem Zimmtwasser die Bildung der Zimmtsäure, die er für Benzoësäure hielt, wobei der Zimmtgeruch sich immer mehr verminderte und das Wasser sauer wurde (vergl. *Oleum Cinnamomi*). Dieser Gehalt an Säure in dem Zimmtwasser kann bisweilen Zersetzungen herbeiführen, z. B. wenn Quecksilbersublimat in Zimmtwasser aufgelöst wird, so erzeugt sich ein flockiger, verhältnissmässig bedeutender Niederschlag.

Ein Zimmtwasser, welches aus den Zimmtblüthen (*Flores Cassiae*) destillirt wäre, ist im Geruche und Geschmacke stärker und brennender und bei weitem nicht so angenehm.

Aqua Cinnamomi spirituosa. *Geistiges Zimmtwasser.*

Nimm: *Zerstossene Zimmtcassia ein Pfund,*
Rectificirten Weingeist zwei Pfund,
Gemeines Wasser, so viel als genug.

Es werden *neun Pfund* abdestillirt, welche gut aufbewahrt werden.

Es sei trübe, mit der Zeit klar.

Dieses Wasser unterscheidet sich vom vorigen durch einen bedeutenden Weingeistgehalt, so dass in jeder Unze desselben 1 7/9 Drachmen, also beinahe 2 Drachmen Weingeist enthalten sind. Auch ist das Verhältniss der Zimmtcassia etwas grösser, da hier von einem Pfunde Cassia nur neun, dort zehn Pfund Wasser abgezogen werden, so dass es also auch etwas stärker an ätherischem Oele ist, welches hier durch den Weingeist besser in Auflösung erhalten werden kann.

Digitized by Google

* Aqua coerulea. *Blaues Wasser.*

Nimm: *Kalkwasser ein halbes Pfund,*
Destillirtes Wasser vier Pfund.
Mische und setze hinzu:
Gereinigtes salzsaures Ammoniak zwei Drachmen,
Kupferfeile eine Drachme.
Lass es zwölf Stunden hindurch stehen, dann filtrire.

Es sei von blauer Farbe und klar.

Das Blauwasser wurde nach sehr verschiedenen Vorschriften bereitet; so wurde krystallisirtes essigsaures Kupferoxyd mit Aetzammoniak zersetzt, und durch mehr zugesetztes Ammoniak das ausgeschiedene Kupferoxyd aufgelöst; man liess eine Auflösung von Salmiak in Kalkwasser in einem kupfernen Kessel so lange stehen, bis sie sich blau gefärbt hatte u. s. w. Die hier ertheilte Vorschrift giebt ein mehr gleichförmiges Präparat, wenn das Kalkwasser von der gehörigen Stärke ist. Dieses wirkt nämlich auf den Salmiak zersetzend ein (vergl. *Ammoniacum hydrochloratum*), und das frei gewordene Ammoniak löst nun Kupfer auf, und die blaue Farbe dieser Auflösung theilt der ganzen Mischung diese Farbe mit. Es ist einleuchtend, dass, sowie durch sorgloses Aufbewahren oder durch öfteres Oeffnen der Flasche das Ammoniak Gelegenheit findet zu entweichen, auch das Kupferoxyd in Form des Hydrats sich ausscheidet, und das Wasser seine blaue Farbe verliert; durch einen vorsichtigen Zusatz von Aetzammoniak wird das ausgeschiedene Kupferoxydhydrat wieder aufgelöst und dem Wasser die blaue Farbe wiedergegeben werden. Es wird nur äusserlich angewandt.

Aqua communis. *Wasser.*

Es werde entweder Brunnen- oder Fluss- oder Regenwasser genommen, wie es am reinsten gerade zu haben ist.

Das Fluss-, noch mehr das Quell- oder Brunnenwasser enthält sehr viele fremdartige Bestandtheile, und zwar vorzüglich Kohlensäure, kohlensauren und schwefelsauren Kalk u. s. w., welche Bestandtheile sehr oft auf die zusammengesetzten Medicamente, namentlich Salze, zersetzend einwirken. Das Flusswasser enthält bedeutend weniger von den Kalksalzen als das Brunnenwasser, welches letztere durch dieselben selbst zu vielen wirthschaftlichen und technischen Zwecken unbrauchbar gemacht wird, z. B. zur Reinigung der Wäsche, indem die Seife durch die Kalksalze zersetzt wird, zum Bierbrauen, Branntweinbrennen, zum Kochen, vorzüglich der Hülsenfrüchte, u. s. w. Wird das Brunnenwasser aufgekocht, so verflüchtigt sich die Kohlensäure, in welcher grossentheils die Kalkerde aufgelöst sich befindet; diese fällt zu Boden und bildet nebst einem zugleich niederfallenden Antheile Gips den sogenannten Pfannenstein, welcher das Innere der Kochgeschirre, als der Theekessel u. s. w., mit einer steinartigen Kruste überzieht. Durch Aufkochen wird demnach das Quellwasser zwar von einigen Bestandtheilen befreit, doch behält es deren noch genug an auflöslichen schwefelsauren, salzsauren, bisweilen auch salpetersauren Salzen, so dass es nicht anders, als wenn es verlangt wird, angewendet werden darf. Auch das Fluss-

Digitized by Google

wasser verliert dadurch, dass es einige Zeit an die Luft hingestellt wird, seinen geringen Gehalt an Kohlensäure und damit die wenige darin aufgelöste Kalkerde, so dass es sich dann dem fast reinen Regen- oder Schneewasser nähert.

Brandes (Schweigg. N. J. XVIII. 2. 1826. S. 153) hat, die früheren Erfahrungen über die im Meteorwasser vorgefundenen Bestandtheile zusammenfassend, diese durch eigene sorgfältige Versuche bereichert, und nicht allein die Gegenwart des von Zimmermann (Kastn. Archiv I. 1824. S. 257) zuerst dargestellten organischen, die Silbersalze röthenden und Pyrrhin genannten Stoffes bestätigt, sondern auch metallische und irdische Bestandtheile in dem Meteorwasser nachgewiesen. Der Gehalt an diesen festen Stoffen war in den verschiedenen Monaten — die Versuche wurden das ganze Jahr hindurch fortgesetzt — sehr verschieden, am grössten im Monat Januar, nämlich 0,0000065, am geringsten im Monat Mai, nämlich 0,0000008. Das Meteorsalz, d. h. die durch Abdampfen des Meteorwassers erhaltene trockene Substanz, bestand aus: Harz; Pyrrhin, der thierisch-vegetabilischen Materie analog; Mucus; salzs. Bittererde; schwefels. Bittererde; kohlens. Bittererde; salzs. Natron; schwefels. Kalk: kohlens. Kalk; salzs. Kali; Eisenoxyd; Manganoxyd; Ammoniaksalz (salpetersaures?). Hinsichtlich des Pyrrhins hat jedoch später Vogel (Kastn. Arch. XV. S. 97) gezeigt, dass die Eigenschaft, die salpetersaure Silberauflösung im Tageslichte weinroth zu färben, nicht einem besondern Stoffe zukommt, sondern dass die meisten im Wasser auflöslichen organischen Stoffe diese Wirkung hervorbringen. Liebig hat bei der Untersuchung von Regenwasser, welches zu verschiedenen Zeiten gesammelt worden war, Salpetersäure an Kalk oder Ammoniak gebunden gefunden. Unter 77 Proben von Regenwasser befanden sich 17, die bei Gewittern gesammelt worden waren, und diese enthielten alle mehr oder weniger Salpetersäure; unter den übrigen 60 waren nur 2, die Spuren dieser Säure enthielten. (Es ist bekannt, dass sich Salpetersäure erzeugt, wenn elektrische Funken durch ein feuchtes Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff — die atmosphärische Luft ist ein solches Gemenge — schlagen.)

Aqua destillata. *Destillirtes Wasser.*

Nimm: *Gemeines Wasser drei Theile.*

Es werden *zwei Theile* abdestillirt, mit Verwerfung des zuerst übergehenden kleinen Theiles.

Es sei klar, geruch- und geschmacklos.

Ehe man das Wasser der Destillation zur Bereitung des destillirten Wassers unterwirft, ist es nicht unzweckmässig, dasselbe erst aufzukochen, unter Umständen mit einem kleinen Zusatze von Aetzkalk, um das in dem Wasser enthaltene kohlensaure Gas zu verjagen, oder zu binden. Bleibt dieses nämlich in dem Wasser, so enthält das zuerst übergehende Destillat viel kohlensaures Gas, auch wohl mit demselben mit übergerissene Kalktheilchen. Nimmt man Flusswasser, so ist diese Verunreinigung weniger zu besorgen. Auch enthält das gewöhnliche Brunnenwasser fast immer etwas salzsaure Talkerde, und man muss, um die Salzsäure fest zurückzuhalten, dem Wasser etwas Pottasche zusetzen, weil ohne diese das Wasser salzsäurehaltig wird, so dass viele Chemiker, die diese Vorsicht versäumten, geglaubt haben, man könne durch Destillation kein von dieser Säure vollkommen freies Wasser erhalten. Man pflegt das übergehende Wasser so lange wegzuschütten, bis es sich mit dem Bleiessig ohne Trü-

Digitized by Google

bung mischen lässt; dann erst wird es zum Gebrauche aufgefangen. Diese Trübung rührt höchst wahrscheinlich von kohlensaurem Ammoniak her. Die meisten Brunnen in Städten und grossen Dörfern enthalten salpetersaure Salze, entstanden aus thierischen Ueberresten, welche in der oberen Erdrinde verwesen, und deren lösliche Producte sich mit dem Meteorwasser allmählig in die Erdschicht senken, und das Wasser, welches sich in den hierin gegrabenen Brunnen ansammelt, verunreinigen. Unter diesen löslichen Producten findet sich eine kleine Portion von salpetersaurem Ammoniak, welches durch die in dem Wasser vorkommende zweifach kohlensaure Kalkerde bei der Destillation zersetzt wird, so dass kohlensaures Ammoniak mit dem Wasser übergeht.

Wenn man das destillirte Wasser in den gewöhnlichen grossen Destillirgeräthen mit kupfernem Helme und dergleichen Kühlröhre bereitet, in welchen auch die Rectification des Weingeistes vorgenommen wird, so kann hierdurch eine Verunreinigung des destillirten Wassers herbeigeführt werden. Bleibt nämlich etwas vom Weingeiste in der Kühlröhre zurück, so wird sich derselbe beim Zutritte der Luft säuern, es entsteht Essigsäure, und durch die auflösende Wirkung derselben auf das Kupfer essigsaures Kupferoxyd, welches von dem durchrinnenden destillirten Wasser aufgelöst wird, und dieses nun kupferhaltig macht. Daher wird ein solches destillirtes Wasser blau, wenn es nach einer gelinden Abdunstung mit Ammoniak gemischt wird, auch bekommt es beim Mengen mit Schwefelwasserstoffwasser eine bräunliche Farbe. Dies kann von einer durch andere reagirende Mittel nicht zu entdeckenden geringen Menge Kupfer herrühren. Ausser diesem Kupfergehalte kann aber das Wasser auch noch unzersetzten Weingeist enthalten, der sich dann allmählig zerlegt, und wovon nach einigen Wochen das Wasser trübe wird und einen schlammigen Bodensatz absetzt. Zu chemischen und pharmaceutischen Zwecken muss das Wasser in Metallgefässen destillirt und in einer zinnernen Kühlröhre und Kühlapparat verdichtet werden. Sie darf keine Löthung von Blei haben, weil sonst das Wasser immer bleihaltig wird. Glasgefässe eignen sich hierzu weniger gut, weil das Glas in dem Retortenhalse, wo sich die Dämpfe condensiren, gewöhnlich angegriffen wird, und man ein unreines Wasser bekommt.

Die Destillation muss nur so weit fortgesetzt werden, dass noch $\frac{1}{8}$ von dem Inhalte der Blase zurückbleibt, weil sonst das Destillat einen etwas brenzlichen Geschmack erhält, besonders bei zu starker Feuerung; der Geschmack eines solchen Wassers ist dem von aufgethautem Schneewasser nicht unähnlich.

Ein gutes destillirtes Wasser muss völlig klar und unschmackhaft sein, auch gegen alle Reagentien sich indifferent verhalten, also weder von Pottasche noch von Kleesalz, Kalkwasser, Chlorbaryum, Silbersolution u. s. w. getrübt werden.

Das Wasser ist zusammengesetzt aus 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas; dem Gewichte nach besteht es aus 88,94 Sauerstoff und 11,06 Wasserstoff; seine stöchiometrische Zahl ist $\dot{H} = 112{,}480$.

Aqua Florum Aurantii. *Pomeranzenblüthenwasser.*

(Aqua Florum Naphae.)

Nimm: *Frische Pomeranzenblüthen sechs Pfund,* oder
mit Chlornatrium eingemachte neun Pfund,
Gemeines Wasser, so viel als genug ist.

Wenn man die eingemachten Pomeranzenblüthen anwenden will, so setze man noch hinzu

Rohes kohlensaures Kali drei Unzen.

Digitized by Google

Es werden davon *zehn Pfund* abdestillirt. Zum medicinischen Gebrauche werde es mit *zwei Theilen destillirten Wassers* verdünnt.

Es sei klar, von angenehmem Geruche.

Dieses Wasser gehört zu denen, welche leicht schleimig werden und ihren Geruch verlieren, es ist daher hier die Methode, die Blüthen nur von den heissen Wasserdämpfen durchdringen zu lassen, sehr zu empfehlen. Wo dieses nicht ist, thut man wohl, auf die Blüthen sogleich kochendes Wasser aufzugiessen, das dann abdestillirte Wasser ist angenehmer, hält sich länger, und ist vollkommen durchsichtig. Ueberhaupt muss man eine lange fortgesetzte Wirkung der Wärme vermeiden; daher schreibt denn auch die Pharmakopöe jetzt vor, weil die riechenden Theile der Orangenblüthen sehr flüchtig sind, und leicht und bald mit den Wasserdämpfen übergehen, ein concentrirtes, sogenanntes dreifaches Wasser zu bereiten, wie es schon lange von französischen Droguisten in den Handel gebracht worden ist, welches also wie jenes zum Gebrauche mit zwei Theilen destillirten Wassers vermischt werden muss. Dasselbe hat einen ausnehmend lieblichen Geruch und Geschmack, und übertrifft nicht selten in dieser Hinsicht das selbst bereitete Orangenblüthenwasser. Verunreinigungen des im Handel vorkommenden Orangenblüthenwassers mit essigsaurem Kupferoxyd, Bleioxyd, Zinkoxyd und Eisenoxyd rühren von den Gefässen her, in welchen das Wasser aufbewahrt worden.

Aqua Foeniculi. *Fenchelwasser.*

Nimm: *Zerstossenen Fenchelsamen ein Pfund,*
Gemeines Wasser, so viel als genug.
Es werden *zwanzig Pfund* abdestillirt.

Es sei klar.

Auch dieses Wasser ist frisch bereitet milchig, wird aber nach und nach klar, indem es bei niedrigen Temperaturgraden ätherisches Oel absetzt; sinkt die Temperatur bis auf 0° R., so scheidet sich fast alles ätherische Oel ab, das Wasser wird unwirksam, und muss mit frisch bereitetem vertauscht werden.

Aqua foetida antihysterica. *Hysteriewidriges stinkendes Wasser.*

(Aqua foetida Pragensis.)

Nimm: *Galbanum eine Unze,*
Stinkasand anderthalb Unzen,
Myrrhe sechs Drachmen,
Baldrianwurzel,
Zittwerwurzel, von jeder *zwei Unzen,*
Angelikawurzel eine halbe Unze,
Pfeffermünzkraut anderthalb Unzen,
Feldkümmelkraut,
Römische Kamillen,
Canadisches Bibergeil, von jedem *eine Unze.*

Digitized by Google

Nachdem sie zerschnitten und zerstossen und in eine Retorte geschüttet worden sind, giesse darauf

höchstrectificirten Weingeist anderthalb Pfund.

Sie bleiben vier und zwanzig Stunden stehen. Dann setze hinzu

gemeines Wasser, so viel als genug ist,

und es werden *drei Pfund* abdestillirt.

Es sei trübe, von strengem Geruche, und von obenaufschwimmendem ätherischen Oele befreit.

Aqua Goulardi. *Goulard's Wasser.*

(Aqua vegeto-mineralis Goulardi.)

Nimm: *Gemeines Wasser zwei Pfund,*
Wasser-essigsaure Bleiflüssigkeit eine halbe Unze,
Rectificirten Weingeist zwei Unzen.

Mische und schüttle ehe es dispensirt wird um.

Bewahre es vorsichtig auf.

Es sei weiss, trübe.

In der wasser-essigsauren Bleiflüssigkeit ist nur ein Theil des Bleioxyds an Essigsäure gebunden, der grösseré Theil als Hydrat darin enthalten, wie bei *Liquor Plumbihydrico-acetici* näher wird angegeben werden. Dieser letztere Theil des Bleioxyds wird aber leicht sein Hydratwasser fahren lassen, wenn es Gelegenheit findet, sich mit wirklichen Säuren zu Salzen zu verbinden, und zwar um so mehr werden diese als Niederschläge aus der Flüssigkeit ausscheiden, wenn sie in dem Lösungsmittel, hier das Wasser, unauflöslich sind. Das gemeine, besonders das Brunnenwasser enthält aber kohlensaure, schwefelsaure und salzsaure Salze, von denen sogleich das Bleioxyd aus dem Hydrat die Säure abscheidet, um mit denselben die schwer- oder unauflöslichen Bleisalze zu bilden, wodurch das Wasser weiss getrübt wird. Diese Niederschläge müssen nach Verschiedenheit des Wassers etwas verschieden ausfallen, doch wird stets der grösste Theil aus kohlensaurem Bleioxyde bestehen, das als äusserliches Mittel in Verbindung mit dem unzersetzt gebliebenen essigsauren Bleioxydé sich seit langer Zeit als wirksam bewährt hat.

Aqua Kreosoti. *Kreosotwasser.*

Nimm: *Kreosot anderthalb Drachmen.*

Löse es durch Schütteln auf in

fünf und zwanzig Unzen destillirten Wassers.

Bewahre es in gut verstopften Gefässen auf.

Es sei ein wenig trübe.

Das Kreosotwasser wurde als Geheimniss unter dem Namen *Aqua Binelli* von dem italienischen Arzte Binelli als blutstillendes Mittel in den Heilapparat eingeführt. Es hat den Geruch, Geschmack und die Eigenschaften des Kreosots in dem Verhältnisse, in welchem es in Wasser aufgelöst ist.

Digitized by Google

Aqua Lauro-Cerasi. *Kirschlorbeerwasser.*

Dieses bisher officinell gewesene Präparat hat in der jetzigen Pharmakopöe keine Aufnahme mehr gefunden, wozu wohl wichtige Gründe vorgelegen haben.

Der Kirschlorbeerbaum, *Prunus Lauro-Cerasus L.* (*Icosandria Monogynia. Rosaceae-Drupaceae.* Abbild. Plenck 383. Hayne IV. 41. Pl. med. 348. G. u. v. Schl. 64.) ist ein immergrüner Baum, der 15—18 Fuss hoch wird, und im Orient einheimisch ist, in Syrien, Persien und am schwarzen Meere, vorzüglich in den Gegenden von Trapezunt, von wo er im Jahre 1576 nach Europa gebracht worden ist. In den südlicheren Ländern Europa's, im südlichen Frankreich, in Italien und in den wärmeren Gegenden Deutschlands gedeiht er im Freien, in den nördlicheren Gegenden kann er nur in Gewächshäusern überwintert werden.

Die festen, steifen, lederartigen, eiförmig-länglichen, zugespitzten glänzenden Blätter dieses Baums sind zwar geruchlos, entwickeln aber, wenn sie zerschnitten oder zwischen den Fingern gerieben werden, einen starken Geruch nach bittern Mandeln, und beim Kauen einen gleichen, bittern, etwas zusammenziehenden Geschmack. Durchs Trocknen werden sie fast geruch- und geschmacklos.

Die giftigen Eigenschaften der Kirschlorbeerblätter waren den Aerzten schon lange bekannt. Die ältesten Beobachtungen sind vom Jahre 1737. Der Gehalt der Blätter an ätherischem Oele wurde 1778 von Bergius angegeben. Zu arzneilicher Anwendung sind sie jedoch erst später gezogen worden, was dann eine sorgfältigere Untersuchung derselben veranlasst hat.

Schrader (Trommsd. J. XI. 259) wies zuerst im Jahre 1802 im Kirschlorbeerwasser die Blausäure nach. Schaub (Trommsd. J. II. 1. 109 und V. 1. 86) hatte früher die bemerkte Säure für eine Art von oxydirter Essigsäure gehalten. Spardau du Cellier (Trommsd. J. XVII. 1. 348) unternahm dann eine vollständige Untersuchung der Blätter, welche ausser den gewöhnlichen Bestandtheilen auch ätherisches Oel aufführte. In diesem Kirschlorbeeröle bilden sich (Buchn. Repert. XIV. 2. 329) unter Zutritt der Luft Krystalle von Benzoësäure. (Vergl. *Oleum amygdalarum aethereum.*)

Das über die frischen Kirschlorbeerblätter gegossene Wasser ging dann in den Heilapparat über, und hatte auch noch in der vorigen Pharmakopöe Aufnahme gefunden. Es sollte im Blausäuregehalt völlig gleich sein mit dem Bittermandelwasser. Dieser Aufgabe war aber sehr schwer nachzukommen, und es stellten sich in der Wirklichkeit sehr bedeutende Abweichungen heraus. Zunächst war die Anwendung von frischen Kirschlorbeerblättern auf die wärmeren Gegenden beschränkt, und selbst die frisch gepflückten Blätter verlieren, besonders im zerschnittenen und zerstossenen Zustande, wenn sie dem Einflusse der Luft ausgesetzt bleiben, sehr viel am Gehalt des blausäurehaltigen Oels; sie müssen also gleich in das Destillirgefäss gebracht und mit Wasser übergossen werden. Dann sind auch die Meinungen getheilt über die Einsammlungszeit der Blätter. Dierbach erklärte die jungen unausgebildeten Blätter für verwerflich, und schreibt die völlig ausgebildeten, steifen, lederartigen Blätter vor. Paton (Pharm. Centr.-Bl. 1841. 654.) hat den Cyangehalt in den Blättern vom 15. Juni bis 30. August nicht merklich verschieden gefunden. Christison beobachtete dagegen, dass das Kirschlorbeeröl am reichlichsten aus den Blättern erhalten werde, wenn sie noch jung und kaum entwickelt sind, und dieselbe Beobachtung machte Henkenius an den Blättern des Schlehdorns und Hölzlin an denen des Pfirsichbaums. Ebenso lautet die Angabe Buchner's (Repert. 1843. XXXIII. 32.). Nach ihm verbreiten die Kirschlorbeerblätter der jüngsten Entwickelung, welche noch hell-

Digitized by Google

grün, weich, und nicht vollkommen ausgebildet sind, beim Zerreiben und Zerstossen einen weit stärkeren Geruch, und geben bei der Destillation mit Wasser bei weitem mehr Blausäure und ätherisches Oel, als die völlig entwickelten, dunkelgrünen und steifen Blätter. ZELLER (Jahrb. f. prakt. Pharm. 1845. X. 73 und 137) nimmt an, dass die jungen Blätter mehr flüchtiges Oel enthalten, wogegen in den ausgebildeten mehr (amorphes) Amygdalin vorhanden sei, aus diesen also ein cyanhaltigeres Oel und Wasser, und von mehr gleicher Beschaffenheit gewonnen werde.

Ferner äussern Klima und Witterung bedeutenden Einfluss auf die Kirschlorbeerblätter. Diese geben, nach BUCHNER, in ihrem natürlichen Vaterlande mehr ätherisches Oel und weniger Cyan, als in dem gemässigten und veränderlichen Klima Deutschlands, und auch hier liefern sie in warmen trocknen Sommern mehr ätherisches Oel und weniger Cyan, als in kühlen und nassen Jahrgängen, wo der Blausäuregehalt in grösserer Menge hervortritt, wodurch der Unterschied im Cyangehalt in dem Kirschlorbeerwasser bis auf die Hälfte gehen kann. So lieferten 12 Unzen des im trocknen Sommer 1839 destillirten Wassers 17 Gran, dieselbe Menge im Jahre 1841 33—34 Gran Cyansilber. Auch BISCHOFF, TRAUTWEIN und ZELLER geben übereinstimmend den Blausäuregehalt in nassen und kalten Jahren grösser an, als in trocknen und warmen. Das aus Italien oder dem südlichen Frankreich bezogene Kirschlorbeerwasser ist ungemein reich an ätherischem Oele, aber arm an Blausäure. Hierauf mag, nach TRAUTWEIN, auch der Umstand von Einfluss sein, dass das Kirschlorbeerwasser aus Italien und überhaupt aus dem Süden in kupfernen Gefässen aufbewahrt und versandt wird, wobei sich Cyankupfer bildet.

Die Kirschlorbeerblätter enthalten zwar kein krystallisirbares Amygdalin, aber, wie schon bei *Amygdalae amarae* angegeben ist, nach WINCKLER (BUCHN. Repert. 1838. XV. 1.), einen demselben analogen amorphen Bitterstoff, aus dem auf eine ähnliche Weise das blausäurehaltige Kirschlorbeeröl erst gebildet wird, wie das Bittermandelöl aus dem krystallisirbaren Amygdalin. Dieses letztere konnte übrigens aus den Kirschlorbeerkernen durch das gewöhnliche Verfahren dargestellt werden.

Das Kirschlorbeerwasser kommt in seinen äussern Eigenschaften mit dem Bittermandelwasser überein, und erfordert wie dieses eine in jeder Hinsicht vorsichtige Aufbewahrung, ist aber dann in vollgefüllten, luftdicht verschlossenen und an einem dunkeln Orte aufbewahrten Gläsern mehrere Jahre haltbar.

Aqua Magnesiae carbonicae. *Kohlensaures Bitterwasser.*

Nimm: *Gereinigte schwefelsaure Magnesia fünf Drachmen.*
Löse sie auf in
sechs Unzen destillirten Wassers,
und setze der kalten Auflösung hinzu
Gereinigtes kohlensaures Natron,
welches in *drei Theilen destillirten Wassers* aufgelöst worden, *eine halbe Unze,* oder so viel als zur Niederschlagung hinreicht.

Den Niederschlag wasche gut aus, mische ihn noch feucht mit
zehn Unzen destillirten Wassers,
und schütte ihn in eine *dreissig Pfund Wasser* fassende, mit *Kohlensäuregas* angefüllte Flasche, welche sogleich verstopft und gut durch-

Digitized by Google

geschüttelt wird. Die Flüssigkeit werde schnell filtrirt, und in gut verstopften kleinen Flaschen aufbewahrt.

Es sei klar und farblos.

Wenn schwefelsaure Bittererde mit so viel kohlensaurem Natron, als zu ihrer Zersetzung erforderlich ist, zusammengebracht wird, so erfolgt nicht geradeauf ein gegenseitiger Austausch der Bestandtheile, wonach neutrales schwefelsaures Natron und neutrale kohlensaure Bittererde entstehen müssten, sondern statt des letzteren Salzes scheidet, unter gleichzeitiger Entweichung eines Theils der Kohlensäure, ein weisser Niederschlag aus, welcher weniger Kohlensäure und statt derselben Wasser chemisch gebunden enthält, und weiter unten als *Magnesia hydrico-carbonica* abgehandelt werden wird. Nach Vorschrift unserer Pharmakopöe sollen auf 5 Drachmen schwefelsaure Magnesia 4 Drachmen kohlensaures Natron, beide im krystallisirten Zustande, genommen werden. Dieses Verhältniss ist aber nicht ausreichend zur Zersetzung, selbst wenn das kohlensaure Natron durch Verwitterung etwas von seinem Krystallwasser verloren haben sollte. 1 Aeq. schwefelsaure Bittererde = 1546,9 erfordert 1 Aeq. kohlensaures Natron = 1792, mithin erfordern 5 Drachmen des ersteren Salzes 5,79, also beinahe 6 Drachmen kohlensaures Natron zur Zersetzung.

Die Lauge, welche das schwefelsaure Natron enthält, wird weggewaschen, der noch feuchte Niederschlag mit der vorgeschriebenen Menge destillirten Wassers gemischt und in eine geräumige Flasche geschüttet, welche vorher mit Kohlensäuregas gefüllt worden ist. Beim Durchschütteln erfolgt sogleich klare Auflösung, indem der Niederschlag Kohlensäure absorbirt und dadurch in Wasser lösliche zweifach kohlensaure Bittererde entsteht, wenn wenigstens die hierzu erforderliche Menge Kohlensäure vorhanden war. Durch die Absorption der Kohlensäure ist in der Flasche ein luftleerer oder wenigstens stark luftverdünnter Raum entstanden, daher denn beim Oeffnen der Flasche die äussere Luft mit Heftigkeit hineinstürzt. Die klare Flüssigkeit ist demnach eine Auflösung der zweifach kohlensauren Bittererde, und würde vielleicht nach der in der Pharmakopöe für die übrigen Salze und deren Lösungen angenommenen Nomenclatur mit grösserem Rechte als *Liquor Magnesiae carbonicae acidulae* zu bezeichnen gewesen sein, indessen ist der Name: kohlensaures Bitterwasser, ein bereits im gemeinen Leben eingeführter und daher auch hier beibehalten worden. Derjenige Antheil Kohlensäure, durch welchen der Niederschlag in ein auflösliches Salz verwandelt wurde, ist in demselben aber keineswegs so fest gebunden, dass dadurch die Neigung der Kohlensäure, gasförmig zu entweichen, überwunden worden wäre, vielmehr folgt die Kohlensäure dieser Neigung, wenn die Flüssigkeit mit der atmosphärischen Luft in Verbindung bleibt und in dem Verhältnisse, wie die Säure entweicht, trübt sich die Flüssigkeit und scheidet der vorige Niederschlag wieder aus. Das Präparat muss daher sorgfältig vor dem Zutritte der atmosphärischen Luft in kleinen vollgefüllten Flaschen aufbewahrt werden. Es hat, wie alle Magnesiasalze, einen bitterlichen Geschmack.

Wenn man 5 Th. schwefelsaure Magnesia mit 3½ Th. zweifach kohlensaurem Natron in Wasser zusammenbringt, so wird nichts niedergeschlagen, es bleibt alles klar, weil sich hier auch zweifach kohlensaure Bittererde bildet, die ebenso wie das schwefelsaure Natron in der Auflösung bleibt, und durch die gleichzeitige Anwesenheit dieses letzteren Salzes unterscheidet sich diese gemischte Salzlösung wesentlich von unserm Präparate.

Das kohlensaure Bitterwasser wird beim Erwärmen unter Entwickelung von

Digitized by Google

Kohlensäuregas durch einen ausscheidenden weissen Niederschlag sogleich getrübt und kann mit Salzsäure angesäuert mit Chlorbaryum nicht gefällt werden; entsteht ein Niederschlag, so ist Schwefelsäure vorhanden.

Aqua Menthae piperitae. *Pfeffermünzwasser.*

Nimm: *Pfeffermünzkraut zwei, Pfund,*
Gemeines Wasser, so viel als hinreichend ist.

Es werden *vierzehn Pfund* überdestillirt.

Es sei klar.

Wenn das Pfeffermünzwasser stark ist, so opalisirt es; es hat einen kräftigen Pfeffermünzgeruch und Geschmack und bringt im Munde, ja selbst noch im Magen eine merkliche Kühlung hervor. Bisweilen, wenn es sehr stark ist, scheiden sich weisse, der Länge nach zusammenhängende Fäden und haarförmige Krystalle aus, die wahrscheinlich flüchtiges Oel mit Krystallwasser sind.

Aqua Menthae piperitae spirituosa. *Geistiges Pfeffermünzwasser.*

(Aqua Menthae piperitae vinosa.)

Nimm: *Pfeffermünzkraut ein Pfund,*
Rectificirten Weingeist anderthalb Pfund,
Gemeines Wasser, so viel als genug.

Es werden *sechs Pfund* eines trüben Wassers abgezogen, welches wohl aufzubewahren ist.

Dieses Wasser unterscheidet sich von dem vorhergehenden nicht allein durch den Gehalt an Weingeist, sondern auch durch einen etwas grösseren Gehalt an ätherischem Pfeffermünzöle, von welchem diese schwach geistige Flüssigkeit etwas mehr aufgelöst halten kann.

Aqua Opii. *Opiumwasser.*

Nimm: In Scheibchen zerschnittenes und bei gelinder Wärme getrocknetes *Opium eine Unze.*

Schütte es in eine gläserne Retorte und giesse darauf

Zwölf Unzen gemeines Wasser

Es werden *sechs Unzen* abdestillirt.

Bewahre es vorsichtig in gut verstopften Gefässen auf.

Es sei klar, farblos, von schwachem Geruche.

Aqua phagedaenica. *Phagedänisches Wasser.*

Nimm: Zerriebenes *ätzendes Quecksilberchlorid vier und zwanzig Gran.*

Setze hinzu

Kalkwasser sechzehn Unzen.

Digitized by Google

Die Flüssigkeit dispensire durchgeschüttelt zugleich mit dem gelben Niederschlage.

Bewahre es vorsichtig auf.

In diesem Wasser hat der Sublimat durch das Kalkwasser eine Zersetzung erlitten. Tröpfelt man in eine Sublimatauflösung Kalkwasser, so bringt jeder in die Sublimatauflösung fallende Tropfen Kalkwasser einen weissen, schnell in Gelb übergehenden Niederschlag hervor, der anfänglich von der Flüssigkeit wieder aufgelöst wird, bei fortgesetztem Zutröpfeln des Kalkwassers aber als heller Niederschlag ausscheidet. Vermehrt man die Menge des Kalkwassers, so geht die Farbe des Niederschlages allmählig ins feurige Orange über, welche Farbe aber durch noch mehr zugesetztes Kalkwasser wieder in ein helles Gelb übergeht (vergl. WINCKLER in GEIGER'S Magaz. März 1828. S. 243). Das phagedänische Wasser kann also nach Verhältniss des in dem Kalkwasser sich aufgelöst findenden Kalkes verschieden sein. Nach GUIBOURT (BUCHN. Repert. XXVII. S. 283) kann eine Unze Kalkwasser, welches $^1/_5$ Gran Alkali enthält, noch 3,725 Gran Sublimat zersetzen, und nur wenn das Verhältniss des letztern überschritten ist (oder das Kalkwasser weniger Alkali aufgelöst enthält), wird Sublimat in der Flüssigkeit enthalten sein. Der bei jenem Verhältnisse erscheinende Niederschlag von rother Farbe ist nicht reines Quecksilberoxyd, sondern basisches Quecksilberchlorid, d. h. eine Verbindung des Quecksilberoyds mit Quecksilberchlorid, und besteht nach GROUVELLE'S Analyse aus 5 Aeq. Quecksilberoxyd und 1 Aeq. Quecksilberchlorid ($\dot{Hg}^5 + Hg\,Cl = 8537{,}582$), oder dem Gewichte nach aus 80 Th. Quecksilberoxyd und 20 Th. Quecksilberchlorid. Die Flüssigkeit, in welcher dieser Niederschlag sich findet, enthält keinen freien Kalk, denn sie wird durch eingeblasene Lungenluft (kohlensaures Gas) nicht getrübt, sie färbt aber doch das geröthete Lackmuspapier blau, vermöge des in Auflösung haltenden basischen Quecksilberchlorids, daher sie denn auch durch die hydrothionsauren Alkalien (sowie schon durch Schwefelwasserstoffgas allein) schwarz gefällt wird. Wenn also Kalk mit Quecksilberchlorid in Wechselwirkung kommt, so wird die stärkere Base, das Calcium, dem Quecksilberchlorid Chlor entziehen, Chlorcalcium bilden, wobei zu gleicher Zeit der Sauerstoff des zu Calcium reducirten Kalkes mit dem aus dem Quecksilberchlorid ausgeschiedenen Quecksilber Quecksilberoxyd bildet, welches in geringer Menge von dem noch unzersetzt vorhandenen Quecksilberchlorid aufgelöst wird, bald aber, in grösserem Verhältnisse ausgeschieden, nicht mehr aufgelöst werden kann, sondern mit hellgelber Farbe ausscheidet. Nimmt die Menge des Quecksilberoxydes noch mehr zu, so äussert dasselbe jetzt die Wirkung auf das noch unzersetzte Quecksilberchlorid, die es von diesem Salze früher selbst erfahren hat, nämlich es verbindet sich mit demselben zu dem unauflöslichen basischen Quecksilberchlorid. Zugleich bleibt aber noch ein Theil dieses Quecksilbersalzes in der Auflösung, wahrscheinlich mit dem Chlorcalcium zu einem auflöslichen Doppelsalze verbunden. Setzt man zu dieser Mischung, das phagedänische Wasser darstellend, von Neuem Kalkwasser im Ueberschusse hinzu, so wird das basische Salz vollkommen zersetzt und die rothe Farbe des Niederschlages wieder in die hellgelbe umgeändert, und dieser Niederschlag besteht nun aus höchst fein zertheiltem Quecksilberoxyde, auch die überstehende Flüssigkeit enthält fast kein Quecksilber mehr, doch wird dieselbe durch hydrothionsaure Alkalien noch etwas bräunlich gefärbt, wegen eines geringen Gehalts an Quecksilberoxyd, welches durch das überschüssige Calciumoxyd in Auflösung erhalten wird.

Digitized by Google

Das allein zu äusserlichem Gebrauche bestimmte phagedänische Wasser muss jedesmal gut umgeschüttelt werden.

Aqua plumbi. *Bleiwasser.*

(Aqua plumbica. Aqua saturnina.)

Nimm: *Destillirtes Wasser zwei Pfund,*
Wasser-essigsaure Bleiflüssigkeit eine halbe Unze.
Mische und schüttle es vor dem Dispensiren um.
Bewahre es vorsichtig.
Es sei weiss und ein wenig trübe.

Wenn das destillirte Wasser völlig rein ist, so lässt es sich ohne alle Trübung mit dem Bleiessig mischen, und nach seinem Gehalte an fremdartigen Beimischungen wird es mehr oder weniger trübe und weisslich. Es wird nur äusserlich gebraucht.

Aqua Rosarum. *Rosenwasser.*

Nimm: *Frische fleischfarbene Rosenblätter vier Pfund,* oder *von den mit Chlornatrium eingemachten sechs Pfund,*
Gemeines Wasser, so viel als genug.
Es werden *zwanzig Pfund* abdestillirt.
Es sei klar.

Nach Bemerkungen von Bronner ist das Abpflücken der Rosenkelche zur Bereitung des Rosenwassers unnöthig, da auch aus den eingesalzenen Kelchen allein ein geruchvolles Destillat erhalten wurde; jedoch sind die Kelche einem baldigen Faulen unterworfen.

Auch das Rosenwasser entwickelt seinen angenehmen Rosengeruch erst, wenn es einige Zeit im kühlen Keller aufbewahrt worden ist. Es gehört aber auch zu denjenigen Wässern, die, besonders bei starkem Feuer destillirt, leicht verderben. Es wird nicht nur sauer, von wahrscheinlich entwickelter Essigsäure, sondern es nimmt auch unter Erzeugung einer häutigen, schleimigen, schwärzlichen Substanz einen widrigen Geruch von faulen Eiern, von sich entwickelndem Schwefelwasserstoffgase, an, wobei jedoch das ätherische Oel, welchem das Rosenwasser seinen lieblichen Geruch verdankt, noch keinesweges zerstört ist. Setzt man ein solches verdorbenes Rosenwasser in flachen offenen Gefässen an die atmosphärische Luft und rührt es öfters um, so verliert sich der stinkende Geruch und es stellt sich der eigenthümliche Rosengeruch wieder her. Reicht dieses Verfahren nicht zu, so darf man nur einen Zusatz von Eisenfeile zu Hülfe nehmen, wodurch der Schwefelwasserstoff angezogen wird.

Das Rosenwasser ist ein beliebtes Augenmittel, auch wird es unter Salben gemischt.

Alle destillirten Wässer müssen an einem kalten Orte aufbewahrt werden.

Die schleimigen und nicht farblosen müssen verworfen werden.

Digitized by Google

Aqua vulneraria vinosa. *Weiniges Wundwasser.*

Nimm: *Salbeikraut,*
Wermuthkraut,
Pfeffermünzkraut,
Raute,
Rosmarinkraut,
Lavendelblumen, von jedem zwei Unzen,
Rectificirten Weingeist anderthalb Pfund,
Brunnenwasser eine hinreichende Menge.

Nach einer *vier und zwanzig Stunden* hindurch dauernden Maceration werden durch Destilliren *sechs Pfund* eines trüben Wassers abgezogen.

Dieses Wasser hat einen vermischten aromatischen Geruch, ein trübes Ansehen und ist in fest zugestopften Flaschen aufzubewahren.

Argentum. *Silber.*

Es sei frei von Wismuth und Blei.

Argentum foliatum. *Blattsilber.*

In die feinsten Blättchen gebrachtes Silber.

Es sei völlig frei von Wismuth, Kupfer und Blei.

Das Silber ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Es kommt metallisch theils ziemlich rein und krystallisirt, oder in metallischen Vegetationen, theils in Verbindung mit Gold, Antimonium, Arsen oder Quecksilber, am gewöhnlichsten aber als Schwefelsilber, entweder allein oder mit andern Schwefelmetallen, als Kupfer, Blei, Antimonium gemischt, seltener als Chlorsilber vor.

Man gewinnt es aus seinen Erzen nach ihrer verschiedenen Zusammensetzung. Das gewöhnlichste Silbererz ist Schwefelblei (Bleiglanz), welches etwas eingemengtes Schwefelsilber enthält. Die Quantität des Silbers geht selten über 16 Loth auf den Centner, und der gewöhnliche Gehalt ist zwischen 2 und 6 Loth.

Um das Silber aus dem Bleiglanze zu erhalten, wird die Bergart gepocht und das Leichtere, welches das Steinpulver ist, wird vom schwerern Bleierze abgespült. Dieses wird darauf getrocknet, in eigenen Oefen geröstet, so dass der Schwefel wegbrennt; die geröstete Masse wird dann mit Kohle niedergeschmolzen. Man erhält mit der Schlacke silberhaltiges Blei, welches sich am Boden des Ofens sammelt. Dieses Blei wird nachher auf einem sehr platten Ofen, welcher Treibheerd genannt wird, die Form einer grossen flachen Schüssel hat und von ausgelaugter Holzasche gemacht wird, geschmolzen. Nachdem das Metall in glühenden Fluss gekommen ist, lässt man Luft mit zwei Blasebälgen über die Oberfläche des Metalls hinstreichen, wodurch das Blei oxydirt wird. Es bildet sich erst eine Rinde von einem schwerflüssigen Oxyde, die 2 bis 3 mal abgezogen wird, nachher aber entsteht flüssiges Bleioxyd, Glätte, die man an der Seite des Ofens durch eine angebrachte Vertiefung abfliessen lässt. Diese ist den Blasebälgen gegenüber gestellt, damit das Bleioxyd von der Luft dahin getrieben werde. Ein Arbeiter ist dabei immer beschäftigt, das erstarrende Bleioxyd aus dem Wege zu räumen und dem geschmolzenen freien Ablauf zu

Digitized by Google

verschaffen, weil die Operation abgebrochen wird, wenn die Oberfläche des Metalls sich bedeckt.

Der Zweck dieses Verfahrens ist, die oxydationsfähigern Metalle, gewöhnlich ein wenig Kupfer, Eisen und Zink, mit dem Blei zugleich wegzubrennen, worauf endlich das Silber beinahe rein zurückbleibt. Es muss jedoch noch einmal in einem dem vorhergehenden ähnlichen, aber kleinern Ofen, Test genannt, aus Laubholzasche, umgeschmolzen werden, wo stärkere Hitze, wegen Schwerflüssigkeit des Silbers, gegeben und alle sich bildende Bleiglätte, die zugleich die letzten Antheile der das Silber verunreinigenden, jetzt gleichfalls oxydirten Metalle in sich aufnimmt, jetzt vom Test absorbirt wird. Am Ende der Operation erhält die Masse an der Oberfläche die Farben des Regenbogens und wird darauf mit einem Male klar und spiegelglänzend. Man nennt dies das Blicken des Silbers, und es zeigt an, dass jetzt alles Blei verbrannt und das Silber allein übrig ist. Diese Methode wird sehr häufig benutzt, um dem im Handel vorkommenden unreinen Silber die mit ihm verbundenen Metalle, durch das Abtreiben mit Blei auf einer Capelle, zu entziehen, und das auf diese Weise gereinigte Silber führt den Namen Capellensilber.

Wenn das Silber nicht in Verbindung mit Bleiglanz vorkommt, so bedient man sich eines andern Prozesses, der Amalgamation. Diese Operation beruht darauf, dass man das Schwefelkies haltende, oder, wenn dieses nicht der Fall ist, absichtlich damit vermischte Erz zu feinem Pulver verpocht und mit 8—9 Procent Kochsalz mischt. Dieses Gemenge wird unter Umrühren in einem Reverberirofen geröstet. Es bildet sich dabei aus einem Theile Schwefel und dem Sauerstoffe der Luft Schwefelsäure, die das Kochsalz zersetzt, dessen Chlor sich theils mit dem Silber zu Chlorsilber verbindet, theils entweicht. Die wieder zu feinem Mehle gemahlene Masse wird in Tonnen mit Wasser gemischt und mit Eisenstücken und Quecksilber versetzt. Die Tonnen werden entweder durch ein Wasserrad auf Axen umgetrieben, oder man lässt eine Art von Umrührer in ihnen umhertreiben. Während des Umschüttelns wird das Chlorsilber vom Eisen zersetzt und das abgeschiedene Silber vom Quecksilber aufgenommen, mit welchem es ein flüssiges Gemenge, Amalgam genannt, bildet. Das Quecksilber wird aus den Tonnen gezapft, die Masse durch ein dünnes Fell gepresst, worin eine feste Verbindung von Silber und Quecksilber zurückbleibt. Diese wird in eigenen Anstalten einer absteigenden Destillation unterworfen, wobei das Quecksilber in Wasser aufgefangen wird und das Silber als ein poröser Kuchen zurückbleibt.

Dieses Silber nennt man bergfein; es ist auch ziemlich rein, jedoch kann es nicht chemisch rein genannt werden. Um sich dieses zu verschaffen, löse man das Silber in reiner Salpetersäure auf, schlage mit warmer Kochsalzlösung nieder, wasche den Niederschlag — Chlorsilber, Hornsilber — aus und trockne ihn. Um hieraus das Silber zu erhalten, schmelzt man in einem Tiegel doppelt so viel Pottasche, und wenn diese flüssig geworden ist, streut man nach und nach ein wenig vom Chlorsilber ein, welches dann unter Entwickelung von Sauerstoffgas und kohlensaurem Gas reducirt wird. Nachdem alles Silbersalz eingelegt ist, wird die Hitze hinreichend verstärkt, um das Silber zu schmelzen, welches sich nach dem Erkalten der Masse in einen Klumpen am Boden gesammelt hat. Wenn man das Silbersalz mit der Pottasche unmittelbar mengt und sie darauf mit einander zusammenschmelzt, so entsteht im Gemenge während der Zersetzung ein Aufbrausen, und man verliert dadurch viel Silber, dass es an den Wänden des Tiegels umhergespritzt wird; überdies kann auch die geschmolzene Pottasche leicht über den Rand des Tiegels steigen. Andere Methoden s. bei Argentum nitricum fusum

Digitized by Google

Langsamer kann die Reduction auch durch die einfache galvanische Kette bewirkt werden, indem man einen unten mit einer Blase verschlossenen, oben offenen Cylinder, welcher in Wasser vertheiltes Hornsilber enthält, auf eine unter gesäuertem Wasser befindliche Zinkplatte stellt, von welcher ein Silber- oder Platindraht in das Wasser des Cylinders geleitet wird.

Das Silber hat von allen Metallen die weisseste Farbe, ein vollkommen dichtes Gefüge und starken metallischen Glanz. Es ist härter als Gold, aber weicher als Kupfer und nach dem Golde das geschmeidigste aller Metalle; 1 Gran Silber kann zu einem Drahte von 400 Fuss Länge ausgezogen werden. Das Silber schmilzt bei einer niedrigern Temperatur als Gold und Kupfer, ungefähr bei + 540° C. = 432° R. Bei einer sehr hohen Temperatur, z. B. im Focus des Brennspiegels, geräth es ins Kochen und verfliegt. Beim langsamen Erkalten krystallisirt es in vierseitigen Pyramiden oder Octaëdern. Bei der Reduction in der galvanischen Säule erhält man es zuweilen in Schuppen, zuweilen in Würfeln krystallisirt. Spec. Gew. zwischen 10,474 bis 10,542.

Es hat zum Sauerstoffe eine schwache Verwandschaft und wird für sich bei keiner Temperatur, weder von der Luft noch vom Wasser oxydirt. Indirect aber kann es 3 Verbindungen mit dem Sauerstoffe eingehen:

1) Oxydul. Wenn man über citronensaures Silberoxyd bei + 80° R. Wasserstoffgas strömen lässt, so wird das Salz dunkelbraun, indem das Silberoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs abgiebt. Wasser zieht daraus die Hälfte der Säure aus und lässt das neutrale Oxydulsalz zurück. Wird dieses dann mit einer grossen Menge Wasser behandelt, so löst es sich mit dunkelbrauner Farbe auf und Aetzkali scheidet aus dieser Auflösung wie aus dem ungelösten Salze das Oxydul in Gestalt eines schweren schwarzen Pulvers ab. Dasselbe wird von Chlorwasserstoffsäure in braunes Silberchlorür umgebildet, von andern stärkern Säuren aber wird es in Oxyd und metallisches Silber zersetzt. Dieselbe Zersetzung bringt auch Ammoniak hervor, wogegen das Oxydulsalz vom Ammoniak nicht zersetzt, sondern mit tief gelbrother Farbe aufgelöst wird. In der Hitze wird das Silberoxydul reducirt. Auch die Lösung eines Oxydulsalzes wird durch Kochen zersetzt; es scheidet sich metallisches Silber ab und in der Lösung bleibt ein Oxydsalz.

Das Silberoxydul, Åg = 2803,214, besteht aus 96,433 Silber und 3,567 Sauerstoff.

2) Das Oxyd. Dasselbe erhält man, wenn das Silber in Salpetersäure aufgelöst und die Auflösung mit kaustischem Kali oder mit Kalkwasser gefällt wird. Es hat eine graubraune Farbe und wird beim Trocknen dunkel. Stellt man dieses Oxyd ins Sonnenlicht, so giebt es eine Quantität Sauerstoff in Gasform ab und bildet ein schwarzes Pulver, welches reducirtes metallisches Silber ist. Das Oxyd ist die Basis der Silbersalze, besteht nach Davy aus 93,1 Silber und 6,9 Sauerstoff, und ist zusammengesetzt aus 1 At. Silber (= 1351,607) und 1 At. Sauerstoff (= 100,000), erhält demnach die Zahl Åg = 1451,607 und giebt durch Rechnung 93,11 Silber und 6,89 Sauerstoff.

Das Superoxyd erhält man von dem positiven Leiter, wenn die elektrische Säule durch eine schwache Silberauflösung entladen wird; es ist nur in chemischer Rücksicht zu bemerken.

Das beste Auflösungsmittel für das Silber ist die Salpetersäure. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Hitze auf, und von concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird es sehr unbedeutend angegriffen, wobei sich Chlorsilber bildet und Wasserstoffgas entwickelt. Diese Verbindung des Silbers mit Chlor ist als Hornsilber bekannt und besteht nach Wenzel und Berzelius aus 75,33 Silber und

Digitized by Google

24,67 Chlor, welche Zahlen auch genau aus der stöchiometrischen Zahl AgCl = 1794,259 (nämlich Ag = 1354,607 und 1 Doppelat. Chlor Cl = 442,652) durch Rechnung erhalten werden. Die Schwärzung desselben am Lichte beruht auf einer durch die Sonnenstrahlen eingeleiteten Reducirung des Silbers.

Mit den Metallen bildet das Silber die Silberlegirungen, von denen die mit Kupfer unser gewöhnliches Arbeitsilber giebt. Man versetzt nämlich das Silber deswegen mit Kupfer, weil das Silber dadurch härter wird und sich weniger leicht abnutzt, ohne dadurch merkbar an Geschmeidigkeit zu verlieren. Das Arbeitsilber hat gemeiniglich eine weniger weisse Farbe als das reine; durch einen grössern Zusatz von Kupfer wird das Silber röthlich. Man nennt das Silber 14löthig, wenn in 16 Loth Arbeitsilber sich 14 Loth Silber und 2 Loth Kupfer befinden, 12löthig, wenn es nur 12 Loth Silber in 16 Loth enthält, u. s. w., und dieses letztere wird gewöhnlich bei uns verarbeitet.

Zur vorläufigen Prüfung des vorkommenden Silbers bedient man sich der Probirnadeln und des Probirsteins. Jene werden aus Silber und Kupfer gemacht und enthalten 16- bis 1löthiges Silber; dieser ist eine feine schwarze Trappart, die man glatt geschliffen hat und die, wenn man darauf metallische Striche gemacht, durch Waschen mit Salpetersäure davon gereinigt wird. Auf diesen Stein streicht man mit dem Silber, welches geprüft werden soll, so dass man einen kleinen metallischen Strich bekommt, und neben diesen macht man nachher Striche mit den Probirnadeln, welche dem Silber an Löthigkeit zunächst zu liegen scheinen, und schliesst dann von dem Striche der Probirnadel, die mit der Farbe des Strichs, den man mit dem zu prüfenden Silber gemacht hatte, am nächsten übereinkam, auf den Silbergehalt desselben. Zur genauen Prüfung muss die Legirung mit Blei in bestimmten Verhältnissen, so dass bei einem geringern Verhältnisse Kupfer mehr Blei erfordert wird, zusammengeschmolzen werden, welches gewogen den Silbergehalt angiebt; es ist aber hierzu viel Uebung erforderlich, und dennoch wird kein sehr genaues Resultat erhalten. Daher befolgt man jetzt ziemlich allgemein die von Gay-Lussac angegebene Methode. Diese besteht darin, dass man die Silberprobe in Salpetersäure auflöst und das Silber als Chlorsilber durch eine Kochsalzlösung von bekanntem Salzgehalte niederschlägt. Das Mass der verbrauchten Salzlösung, die sich in einer graduirten Glasröhre befindet, giebt die Menge des dadurch gefällten Silbers an, ohne dass das niedergeschlagene Chlorsilber dem Gewichte nach bestimmt werden darf.

Das Silber dient in der Medicin zur Bereitung des Höllensteins und wird auch als Blattsilber gebraucht; es giebt aber auch dem Chemiker unentbehrliche Geräthe, als Pfannen, Tiegel u. s. w. Das Silber widersteht nämlich bei der Glühhitze besser als andere Metalle, das Gold ausgenommen, der Einwirkung von Salpeter und kaustischen Alkalien. Zu solchen chemischen Operationen, die das Schmelzen mit irgend einem dieser Alkalien erfordern, bedient man sich daher der Silbertiegel, die aus chemisch reinem Silber verfertigt sind, weil Platintiegel, die sonst den Säuren so gut widerstehen und von der strengsten Hitze nicht leiden, von kaustischem Alkali aufgelöst und zerstört werden.

Das Blattsilber, welches zum Versilbern der Pillen gebraucht wird, hat nicht selten noch einen kleinen Rückhalt von Kupfer, so dass die Auflösung in Salpetersäure auch nicht vollkommen weiss ist, wie sie sein sollte, sondern einen kleinen Stich ins Bläuliche zeigt. Sollte die blaue Farbe der Auflösung einen bedeutendern Kupfergehalt anzeigen, so ist ein solches Blattsilber zu dem erwähnten Zwecke durchaus unbrauchbar. Man bedient sich desselben wohl auch als Reagens auf Schwefelwasserstoffgas.

Digitized by Google

Argentum nitricum fusum. *Geschmolzenes salpetersaures Silber.*
(Lapis infernalis. *Höllenstein.* Nitras argenticus fusus.)

Nimm: *Silber drei Unzen.*
Löse es auf in
Sieben Unzen Salpetersäure.

Die filtrirte Flüssigkeit werde bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft und der Rückstand in einem porzellanenen Gefässe geschmolzen, bis es schwarz wird und eine herausgenommene kleine Probe eine völlig farblose Auflösung giebt. Dann werde die erkaltete Masse in einer hinreichenden Menge *destillirten Wassers* aufgelöst und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne abgedampft. Die erhaltene Masse schmelze in einem porzellanenen Gefässe bei gelinder Wärme und giesse das Fluidum in eine erwärmte polirte Form, die weder mit Talg noch mit Oel ausgeschmiert worden. Die aus der erkalteten Form herausgenommenen Stangen bewahre in einem verschlossenen schwarz angestrichenen Gefässe vorsichtig auf.

Es sei trocken, von strahligem Bruche, mit von der Achse ausgehenden Strahlen, glänzend, von weisser oder grauer Farbe, frei von Kupfer.

Das krystallisirte salpetersaure Silber ist schon dem Araber Geber im 8. Jahrhunderte bekannt gewesen; des geschmolzenen salpetersauren Silbers unter dem Namen Höllenstein wird erst gegen das Ende des 16. Jahrhunderts von Angelus Sila aus Vicenza erwähnt.

Kommt Silber mit Salpetersäure in Berührung, so greift letztere das erstere sogleich an, und die Auflösung geht schon in der Kälte sehr lebhaft vor sich, sie braucht daher nur durch wenig Wärme unterstützt zu werden. Ist die Säure nicht frei von Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich Chlorsilber als Niederschlag aus, das man abfiltrirt, auswäscht und vorläufig zur späteren Reduction bei Seite legt. Während der Auflösung entwickeln sich häufige rothe Dämpfe, weil ein Theil der Salpetersäure zersetzt und zu Stickstoffoxyd desoxydirt wird, damit das metallische Silber durch den Sauerstoff derselben in Oxyd verwandelt werde, zu welchem die Salpetersäure eine grosse Verwandschaft hat, und mit dem sich denn auch die unzersetzte Salpetersäure zu salpetersaurem Silberoxyde verbindet. Das gasförmige Stickstoffoxyd nimmt aber während des Entweichens wieder Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft auf und wird zu salpetriger Säure, welche die rothen Dämpfe bildet. Hat man mehr Salpetersäure genommen, als zur Auflösung des Metalls erforderlich ist, so geht diese überschüssige Säure während des Abdampfens unnöthig verloren; jedoch muss auch die Säure in hinreichender Menge vorhanden sein, um alles Metall aufzulösen, besonders wenn man ein kupferhaltiges Silber angewandt hat, weil dann nicht das Kupfer, sondern gerade das Silber unaufgelöst zurückbleiben würde. In diesem Falle wird auch die erhaltene Auflösung eine mehr oder weniger blaugrüne Färbe haben, je nachdem mehr oder weniger Kupfer dem Silber eingemischt war. Nur wenn ganz reines Silber angewendet worden, ist die Auflösung farblos. Wenn die Auflösung in einer porzellanenen Schale bei gelinder Wärme bis zum Krystallisationspunkte abgedampft wird, welches aber an einem reinlichen Orte geschehen muss, so dass man nicht nöthig hat, das Gefäss mit

Digitized by Google

Papier zu bedecken, weil dieses von den Dämpfen zerfressen wird und kleine Theile davon hineinfallen, so erhält man als ersten Krystallanschuss, wenn die Auflösung nicht gar zu viel Kupfer enthielt, ein reines salpetersaures Silberoxyd, von dem man die Lauge abtropfen lässt, mit destillirtem Wasser die Krystalle abspült und vor dem Lichte geschützt trocknet.

Das salpetersaure Silberoxyd bildet völlig weisse, undurchsichtige, tafelförmige Krystalle, die an der Luft nicht feucht werden, sondern durchaus trocken bleiben. Das Feuchtwerden derselben an der Luft deutet entweder auf freie Säure oder auf einen Gehalt an salpetersaurem Kupferoxyd. Dem Lichte ausgesetzt werden sie schwarz, wenn sie jedoch vollkommen trocken sind, so verändern sie die Farbe nicht. Dieses Salz bedarf zu seiner Auflösung ein gleiches Gewicht kalten Wassers, und die Auflösung ist vollkommen farblos. Kochender Alkohol löst $^1/_4$ seines Gewichts davon auf, welches jedoch bei dem Erkalten grösstentheils niederfällt. Dieses Salz verändert nicht, wie die meisten Metallsalze, die Farbe der Lackmustinctur oder des Lackmuspapiers. Mit verbrennlichen Körpern verpufft es. Legt man einige kleine Krystalle von salpetersaurem Silberoxyde auf einen Amboss von Eisen, und höchstens einen halben Gran Phosphor darauf, und giebt nachher einen Schlag mit einem Hammer, so entsteht eine Verpuffung mit starkem Knalle; diesen Versuch kann man mit einer grössern Quantität nicht anstellen, weil er sonst gefährlich werden kann. Wird Phosphor in eine sehr verdünnte Auflösung des Salzes hineingelegt, so bekleidet er sich bald mit metallischem Silber, der Phosphor löst sich auf und lässt endlich eine hohle Rinde von Silber zurück. Eine Auflösung dieses Salzes wirkt sehr fäulnisswidrig; Fleisch und thierische Stoffe, die damit übergossen werden, erhalten sich unversehrt. Wasser, welches $^1/_{12000}$ davon enthält, geräth nicht in Fäulniss, wenn es noch so lange aufbewahrt wird, und wenn das Wasser gebraucht werden soll, kann das Silber mit ein paar Tropfen einer Kochsalzauflösung ausgefällt werden. Das salpetersaure Silberoxyd besteht aus 68,49 Silberoxyd und 31,51 Salpetersäure. Seine stöchiometrische Zahl ist $\dot{A}g\,\ddot{N} = 2128{,}643$.

Das salpetersaure Silberoxyd wird bisweilen innerlich gebraucht, erfordert jedoch Vorsicht. Sobald dasselbe in den Magen gelangt, so wird es, wenn seine Menge nicht zu gross ist, durch die freie Chlorwasserstoffsäure und das Kochsalz im Magen augenblicklich in das in Wasser völlig unlösliche Chlorsilber umgewandelt. Dieses ist aber in Kochsalzlösung wie in Chlorwasserstoffsäure, wiewohl in ausserordentlich geringer Menge, auflöslich, und dieser Theil ist es, welcher die medicinische Wirkung ausübt; alles übrige Chlorsilber geht durch die gewöhnlichen Wege wieder aus dem Körper. Nur ein völlig kupferfreies Salz kann hierzu angewandt werden; ein Kupfergehalt würde durch die blaue Farbe, welche Aetzammoniak annimmt, und durch die braunrothe Farbe angezeigt werden, welche die mit Kochsalz gefällte Auflösung des Salzes auf den Zusatz von Blutlaugensalz annimmt. Bei der innerlichen Anwendung ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass das salpetersaure Silberoxyd nicht nur durch die im gemeinen Wasser enthaltenen Chlorverbindungen zersetzt wird, sondern auch durch vegetabilische Substanzen, als Thee, Kaffee, Galläpfelaufguss, Queckenextract; es entstehen auch ohne Einwirkung des Lichts Niederschläge, in welchen das Silber sich in metallischem Zustande befindet, wovon man sich überzeugt, wenn man Aetzkali, Aetznatron und Aetzammoniak hinzusetzt, welche die Säuren und die vegetabilischen Stoffe aufnehmen und das metallische Silber als ein Silberhäutchen zurücklassen.

Das salpetersaure Silberoxyd ist das empfindlichste Reagens auf Chlorwasserstoffsäure und alle ihre löslichen Verbindungen, indem es sowohl die Säure

Digitized by Google

als die übrigen Chlorverbindungen zersetzt, um als unauflösliches Chlorsilber, Hornsilber, einen Niederschlag oder Trübung zu erzeugen.

Die von dem ersten Krystallanschusse abgegossene Salzlauge, oder, wenn die Bereitung des krystallisirten salpetersauren Silberoxyds nicht nöthig ist, die ganze Auflösung wird zur völligen Trockniss abgeraucht, so dass alle freie Säure verjagt ist. Der Rückstand wird nun eine mehr oder weniger stark bläulichgrüne Farbe haben und dadurch seinen grössern oder geringern Kupfergehalt anzeigen. Diesen Rückstand schmelze man in einem porzellanenen Gefässe bei mässiger Hitze so lange, bis das Aufschäumen der Masse nachgelassen hat, diese ruhig fliesst und in einer herausgenommenen kleinen Probe eine farblose Auflösung giebt, die mit Blutlaugensalz einen völlig weissen Niederschlag giebt. Man lässt jetzt die Masse abkühlen, löst sie dann in destillirtem Wasser auf, filtrirt und raucht wieder ab, wo man jetzt eine weisse Salzmasse im Rückstande erhalten wird. Der Erfolg dieses Verfahrens beruht darauf, dass das salpetersaure Kupferoxyd in der Hitze eher zersetzt wird und eher seine Säure fahren lässt, als das salpetersaure Silberoxyd. Der Zeitpunkt, wo dieses vollständig geschehen ist, ist der des ruhigen Fliessens der Masse, also der, wo man die fliessende Masse, wenn sie kupferfrei wäre, in die Form zu Höllenstein ausgiessen würde. Löst man jetzt die Masse nach dem Erkalten in destillirtem Wasser wieder auf, so wird dieses nur das auflösliche salpetersaure Silberoxyd aufnehmen, das seiner Säure, seines Auflösungsmittels, beraubte Kupferoxyd bleibt auf dem Filtrum zurück. Indessen wird es niemals gelingen, den Moment vollständig zu treffen, dass nicht auch schon Silberoxyd ausgeschieden worden sein sollte, welches man dann auch zum Theil schon durch die Hitze reducirt mit metallischem Glanze unter dem getrockneten schwarzen Kupferoxyde wahrnimmt. (Gold-, Platin-, Silber-, Quecksilberoxyd lassen bei einer hinlänglich hohen Temperatur ihren Sauerstoff fahren und reduciren sich von selbst.) Man löst also diesen Rückstand in Salpetersäure auf und schlägt aus der Auflösung das Silber durch Kochsalz nieder. Das gesammelte Chlorsilber wird vorläufig bei Seite gelegt.

Um das salpetersaure Silberoxyd zum Höllensteine zu schmelzen, bedient man sich zweckmässig eines Porzellankrukchens, das unten in einer kleinen kupfernen Pfanne festsitzt und oben mit Draht an den Stiel der Pfanne befestigt wird, so dass es beim Beugen nicht herausfällt. Es ist hierdurch vor dem Zerspringen gesichert und kann lange zu diesem Gebrauche dienen. Gewöhnliche Schmelztiegel saugen zu viel von der Salzmasse ein, daher beträchtlicher Verlust stets stattfindet. Man setzt die Pfanne auf eine Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge, die an jeden beliebigen Ort hingestellt werden kann. Es ist eine mässige Hitze hinlänglich, den Silbersalpeter in Fluss zu bringen, d. h. denselben in der Hitze durch das der Salzmasse noch anhängende Wasser flüssig zu machen. Letzteres verdampft in dieser Temperatur und bewirkt dadurch ein starkes Aufschäumen der Masse, deshalb ist ein geräumiges Schmelzgefäss nöthig, welches das Uebersteigen der schäumenden Masse nicht befürchten lässt. Dieses Aufschäumen wird durch fleissiges Umrühren der schmelzenden Masse gemässigt, doch darf dieses mit keinem eisernen Spatel geschehen, sondern man bedient sich dazu eines Glasstäbchens oder neuen Pfeifenrohrs von Thon. Das Aufschäumen lässt endlich nach und die Masse fliesst wie schmelzendes Wachs. Um diesen Zeitpunkt nicht zu übersehen, muss der Hitzegrad gegen das Ende noch etwas gemässigt werden. Sind alle Blasen verschwunden, so wird die Masse vom Feuer genommen und durch Ausgiessen in die jedem Apotheker bekannte Form in Gestalt kleiner Stangen gebracht. Vor dem Ausgiessen die erwärmte Form, damit das Salz nicht sogleich beim Berühren der Form erkalte,

Digitized by Google

mit etwas Fett oder Oel auszustreichen, um das gleichförmige Einfliessen und leichtere Herausstossen des Höllensteins nach dem Erkalten zu befördern, ist nicht nur unnöthig, sondern auch in so weit nachtheilig, als dadurch etwas Silber reducirt und der Höllenstein grau gefärbt wird. Lässt man die Masse über den angezeigten Zeitpunkt hinaus in der Wärme, so wird ein Theil des salpetersauren Silberoxyds zersetzt, die Salpetersäure verflüchtigt und das Silberoxyd reducirt; nimmt man also auf der fliessenden Masse ein dünnes Silberhäutchen wahr, so ist es die höchste Zeit, den Höllenstein auszugiessen. Wird das Schmelzen hingegen zu früh unterbrochen, so zeigt der Aetzstein nicht auf dem Bruche das strahlige Aussehen. Zugleich wird das gleichförmige Einfliessen in die Form gehindert und man erhält ungleichförmige Stangen, die zum Theil hohl sind. War das Silbersalz kupferhaltig, so zeigt der Aetzstein nach der grössern oder geringern Menge des in ihm enthaltenen Kupfers eine mehr oder weniger grüne, oder auch, wenn das Schmelzen bis zur Zersetzung des salpetersauren und Ausscheidung des schwarzen Kupferoxyds fortgesetzt war, eine schwarze oder dunkelgraue Farbe.

Hat man die Silberauflösung nicht bis zur Völligen Trockne abgeraucht, so enthält sie noch immer etwas überschüssige Säure, und diese vermehrt nicht nur durch ihre Entweichung das Aufschäumen, sondern die durch sie gebildeten rothen salpetersauren Dämpfe sind auch den Lungen sehr nachtheilig. Die völlig trocknen reinen Silbersalpeterkrystalle, welchen keine freie Säure anhängt, schmelzen, ohne dass dabei der geringste salpetersaure Dampf entweicht, welches jedoch stattfindet, wenn der Silbersalpeter kupferhaltig war, oder wenn das Schmelzen über den angegebenen Zeitpunkt hinaus fortgesetzt wird. Bei kupferhaltigem Silber ist die Entstehung der schädlichen Dämpfe unvermeidlich, man muss ihnen daher freien Abzug zu verstatten suchen.

Der Silberätzstein ist ein von dem den Krystallen anhängenden Wasser befreites salpetersaures Silberoxyd, denn nur die Entfernung dieses Wassers wird bei dem Schmelzen bezweckt, daher auch bei reinen trocknen Krystallen nur dieses entweicht und sich keine rothen Dämpfe zeigen. Zeigen sich diese, so enthielten die Krystalle noch etwas freie Säure oder salpetersaures Kupferoxyd. Entweichen sie nach dem Aufschäumen, wenn die Masse ruhig fliesst, so ist der Zeitpunkt des Ausgiessens versäumt und bereits Silbersalpeter zersetzt. Denn alle salpetersauren Salze können, ohne zersetzt zu werden, keinen hohen Grad der Hitze vertragen, indem die Salpetersäure in Sauerstoffgas und salpetrige Säure zerlegt wird.

Das *Argentum nitricum fusum* kommt in Stangen von lichtgrauer Farbe vor; ist es sehr dunkel oder schwarz gefärbt, so deutet dies auf Kupfergehalt. Leichte Färbungen können zum Theil von organischen Stoffen herrühren, auch kann die eiserne Form eine geringe Reduction auf der Oberfläche einleiten, daher ein graugefärbtes Präparat nicht, wohl aber ein sehr dunkelgefärbtes zu verwerfen ist. Wollte man jede Spur von reducirtem Silber vermeiden, so müsste man sich einer silbernen Form bedienen. Im Bruche muss der Höllenstein ein vollkommen krystallinisch sternförmig-strahliges Gefüge zeigen, wogegen ein schlechtes Präparat ein muschliges Gefüge zeigt. In zwei Theilen Wasser muss der Höllenstein sich vollkommen auflösen und weder reducirtes Silber noch schwarzes Kupferoxyd oder Hornsilber zurücklassen. Die Auflösung muss völlig farblos sein und sich gegen Ammoniak und Kaliumeisencyanür als kupferfrei verhalten. Bleibt ein Rückstand, so wird Salpetersäure sowohl das metallische Silber als das schwarze Kupferoxyd auflösen, ersteres jedoch unter Entwickelung von Salpetergas, und die Auflösung wird durch Ammoniak nicht blau werden, welches bei dem Kupferoxyde, das von der Salpetersäure ohne alle Gasentwicke-

Digitized by Google

lung aufgenommen wird, der Fall ist. Besteht der Rückstand aus Chlorsilber, welches aus der Silberauflösung nicht vorher abgeschieden worden, so ist er in der Salpetersäure unauflöslich, in Ammoniak aber sehr leicht auflöslich; und er färbt sich am Lichte violett. Der Höllenstein kann aber auch absichtlich mit Salpeter verfälscht sein. Ein solcher Höllenstein zeigt auf dem Bruche kein strahliges Gefüge, sondern der Bruch ist glanzlos. Eine solche Verfälschung entdeckt man leicht, wenn man den verdächtigen Höllenstein in Wasser auflöst und so lange Chlorwasserstoffsäure zusetzt, als noch Hornsilber niederfällt; die überstehende Flüssigkeit wird abfiltrirt und muss ohne Rückstand in der Wärme verdampfen; bleibt ein Rückstand und verpufft dieser auf glühenden Kohlen, so war derselbe Salpeter. Aschoff hat neben salpetersaurem Kali auch salpetersaures Bleioxyd gefunden; hat man von dem zu prüfenden Höllensteine eine concentrirte Lösung bereitet, so fallen auf den Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Chlorsilber und Chlorblei zusammen nieder, Aetzammoniak löst aber aus dem Niederschlage nur das Chlorsilber auf und das Chlorblei bleibt ungelöst; war dagegen die Auflösung des Salzes verdünnt, so fällt nur das Chlorsilber nieder und das Chlorblei bleibt in der Auflösung, aus der durch Aetzammoniak ein weisser Niederschlag, aus Chlorblei und Bleioxyd bestehend, gefällt wird. Tondeaux hat Braunstein beigemischt gefunden, wodurch der Höllenstein mit schwarzen Punkten besetzt erschien.

Der Höllenstein färbt die Haut und andere organische Substanzen unter Einfluss des Lichtes schwarz, daher er zum Schwarzfärben der Haare gebraucht wird, welches jedoch nur mit Vorsicht geschehen darf und immer nachtheilig ist. Seine vorzüglichste medicinische Anwendung ist als Aetzmittel, um wildes Fleisch und andere Auswüchse wegzunehmen. Ist der Aetzstein von kupferhaltigem Silber gemacht, so dass er eine blaugrüne Auflösung giebt, so ätzt er weniger, verursacht aber viel Plage für den Kranken. Das Silbersalz wird nämlich von dem nassen Flecke, den es bei der Berührung trifft, unmittelbar zersetzt, übt also nur auf dieser Stelle seine Wirkung aus, ohne sich zu verbreiten. Das Kupfersalz dagegen wird von den Flüssigkeiten der Stelle aufgelöst, verbreitet sich in der Wunde, reizt und plagt den Kranken, ohne zu ätzen.

Der Höllenstein giebt aber nicht allein den thierischen Stoffen, sondern auch den vegetabilischen, sogar dem Marmor, dem Achat und dem Jaspis, unter Einfluss des Lichtes eine schwarze Farbe. Auf diese Eigenschaft gründet sich nun die Anwendung dieses Salzes zur Bereitung der unauslöschlichen Tinte, wozu Vogel folgende gute Vorschrift gegeben hat. Nr. 1. Präparirflüssigkeit: kohlensaures Natron, in Pulver zerfallen oder getrocknet, 2 Drachmen; getrocknetes arabisches Gummi 3 Drachmen; destillirtes Wasser 3 Loth. Nr. 2. Eigentliche Tinte: reinen Höllenstein 1 Drachme; gepulvertes arab. Gummi 1 Drachme; destillirtes Wasser 2 Loth; Kienruss mit einigen Tropfen Weingeist abgerieben oder schwarze Tusche 10 Gran. Mit der Flüssigkeit Nr. 1 wird erst die Stelle, auf die geschrieben werden soll, angefeuchtet, und nachdem diese wieder trocken geworden ist, mit Nr. 2 geschrieben. Das kohlensaure Natron in Nr. 1 ist nöthig, um das Silbersalz zu zersetzen und die Einwirkung der Salpetersäure auf die Substanz des Leinen u. s. w. zu verhüten. Beide Flüssigkeiten müssen nicht auf zu lange Zeit vorräthig gehalten werden, indem in der ersten das Gummi eine Veränderung erleidet, in der zweiten das Silber durch das Gummi reducirt wird. Murray giebt zur Darstellung einer unzerstörbaren Tinte, die allen Reagentien widerstehen soll, folgende Vorschrift. Man mische 1 Loth salpetersaure Silberauflösung, 1 Loth salpetersaure Eisenauflösung, ½ Loth blausaure Ammoniakauflösung, 1 Loth Galläpfeltinctur (wahrscheinlich sämmtlich im concentrirten Zustande).

Digitized by Google

In dieser Mischung löse man etwas arabisches Gummi auf und färbe sie mit Tusche schwarz.

Das bei der Bereitung des salpetersauren Silberoxydes abfallende Chlorsilber kann nach verschiedenen Methoden reducirt werden. Eine sehr praktische Methode ist folgende von GREGORY angegebene. Man übergiesst das frisch gefällte Chlorsilber in einer Schale mit Aetzkalilauge von 1,25 bis 1,30 spec. Gew., zerdrückt es fein mit einem Platinspatel und kocht 10 Minuten lang, oder bis der Niederschlag schwer und gleichförmig fast schwarz geworden ist; sind noch weisse Theilchen zurückgeblieben, so wird die Masse zerrieben und nochmals mit frischer Kalilauge gekocht. Das abgewaschene schwarze Pulver ist Silberoxyd, das sich leicht in Salpetersäure auflöst, oder durch Glühhitze in metallisches Silber verwandelt werden kann. Setzt man der Aetzkalilauge vor dem Kochen etwas Zucker zu, so wirkt dieser reducirend auf das Silberoxyd während des Kochens, wodurch Kohlensäuregas entwickelt wird, und man erhält nach dem Auswaschen pulverförmiges reines metallisches Silber. Auf getrocknetes Chlorsilber ist aber diese Methode nicht mehr anwendbar, sondern auf frisch gefälltes, welches jedoch im feuchten Zustande für einige Zeit hierzu tauglich erhalten werden kann.

Nach DUMENIL (Archiv d. Pharm. 1841. XXVIII. 192) wird das Chlorsilber in Aetzammoniakflüssigkeit gelöst und mit einer Zinkstange in Berührung gesetzt. Die Scheidung geschieht überaus rasch und so vollständig, dass keine Spur Silber in der Auflösung bleibt. Es ist gut, den entstandenen Silberklumpen, aus glänzenden Körnern und Blättchen bestehend, mit einigen Tropfen Salzsäure zu benetzen.

MOHR (Annal. d. Pharm. 1832. III. 331) hat mehrere Methoden empfohlen, nämlich das trockne Cklorsilber mit $^2/_3$ trocknem kohlensauren Natron zu mengen, dieses Gemenge der Glühhitze auszusetzen und die zusammengebackene Masse mit Wasser auszukochen, dem man gegen Ende einige Tropfen Salzsäure zusetzt; man erhält das Silber, wenn die Hitze nicht zu gering gewesen war, als ein feines Pulver. Oder man bringt das Chlorsilber mit Zink in Berührung. Oder das trockne Hornsilber wird mit dem dritten Theile seines Gewichts von gepulvertem Geigenharze innig gemengt und in einen Tiegel, der beinahe davon voll wird, eingesetzt. In der Hitze brennt das Geigenharz ab, hierbei entweicht zugleich das Chlor aus dem Chlorsilber als Chlorwasserstoffsäuregas, wodurch die Flamme grünlich-blau gefärbt wird, mit deren Aufhören die Zersetzung beendigt ist, worauf man bei stärkerem Feuer, mit Zusatz von etwas Borax gegen das Ende, das Silber zu einem Klumpen zusammenschmilzt.

Eine gute Methode ist die von RICKER (Jahrb. f. prakt. Pharm. 1844. VIII. 293) angegebene. Man mischt 1 Th. Chlorsilber, 1 Th. Kohlenpulver und 2 Th. Salpeter, trägt das Gemenge in kleinen, sich rasch folgenden Parthien in einen geräumigen rothglühenden Schmelztiegel und glüht noch $^1/_4$ Stunde, worauf der Regulus ausgegossen wird.

In der Münze zu Paris werden nach GAY-LUSSAC's Vorschrift grössere Mengen Chlorsilber nach folgender Methode reducirt. Es werden 5 Th. trocknes Chlorsilber mit 1 Th. frisch gebranntem Kalke zusammengerieben und geschmolzen. Das hier sich bildende Chlorcalcium schmilzt sehr leicht und fliesst sodann ohne aufzuschäumen, so dass kein Silberkörnchen in der Masse oder an dem Tiegel hängen bleibt.

Digitized by Google

Arsenicum album. *Weisser Arsenik.*

(Acidum arsenicosum. *Arsenige Säure.*)

Eine dichte, schwere, weisse Masse, frisch halbdurchsichtig, mit der Zeit undurchsichtig, im Wasser schwer löslich, auf Kohlen in Form eines Rauches sich verflüchtigend, dabei einen knoblauchartigen Geruch verbreitend, aus einem eigenthümlichen Metalle und Sauerstoff bestehend. Es wird in Bergwerken aus den Arsenikerzen bereitet. Es ist das verderblichste Gift und muss daher mit der grössten Vorsicht aufbewahrt werden.

Das Arsen ist lange bekannt gewesen. ARISTOTELES erwähnt einer Verbindung desselben mit dem Schwefel unter dem Namen *Sandarak*, und DIOSCORIDES bedient sich schon des Namens *Arsenicum*. PARACELSUS wusste, dass weisser Arsenik zu einem Metalle reducirt werden könne; doch erst BRAND stellte 1733 die ersten genauen Versuche über seine chemische Natur an.

Arsen kommt bald gediegen, als Scherbenkobalt, Fliegenstein, Mückenstein, Cobaltum, vor (man muss daher diesen sogenannten Kobalt der Apotheken von dem eigentlichen Kobalt wohl unterscheiden, welcher ein eigenthümliches Metall ist), bald oxydirt, jedoch in geringer Menge, als Einmengung im gediegenen Arsen und im natürlichen Schwefelarsen, Auripigment, als dünne, büschelförmig auseinanderlaufende Nadeln, oder gewöhnlicher als ein weisser Sand, wird auch aus einigen Vulkanen verflüchtigt und mit andern vulkanischen Producten sublimirt, bald und zwar häufiger mit andern Körpern verbunden, als Misspickel, eine Verbindung von Eisen mit Arsen und Schwefel, als Nickelarsen, als Operment oder Rauschgelb und als rothes Arsen, die beiden letzteren als Verbindungen des Arsens mit Schwefel.

In dem weissen Arsenik ist die metallische Basis mit Sauerstoff verbunden, welcher demselben dadurch entzogen werden kann, dass man ihn unter begünstigenden Umständen mit kohlenstoffhaltenden Substanzen, als Kohlenpulver, Oel u. s. w. zusammenbringt. Man vermischt nach SCHEELE 1 Th. weissen Arsenik mit 3 Th. schwarzem Fluss (durch Verpuffen von 2 Th. Weinstein mit 1 Th. Salpeter erhalten) mit einander, bringt das Gemisch in einen Tiegel, stürzt einen andern darüber und verstreicht beide mit Thon (Bolus) und Sand. Die Tiegel werden darauf in ein darnach ausgeschnittenes Stück Eisenblech so eingesetzt, dass der obere Tiegel durch dasselbe gegen die Einwirkung der Hitze geschützt und kalt erhalten werden kann, und dann wird der untere Tiegel in Rothglühhitze gebracht. Der Sauerstoff aus dem weissen Arsenik verbindet sich hierbei mit dem Kohlenstoffe des schwarzen Flusses zu gasförmigen Producten, dem Kohlensäure- und Kohlenoxydgase, welche entweichen, und das Metalloxyd wird reducirt, als metallisches Arsen verflüchtigt und im obern Tiegel verdichtet. Kleinere Massen können in unten mit Thon und Sand beschlagenen Glasröhren oder Retorten reducirt werden, in deren oberem kalten Theile sich das Metall ansetzt. Man kann auch das Arsen leicht erhalten, wenn das in der Natur gediegen vorkommende Arsen, Scherbenkobalt, mit etwas Kohlenpulver gemischt zur Reduction der etwa beigemengten arsenigen Säure, in einer Retorte sublimirt wird, wobei sich der grösste Theil als metallisches Arsen sublimirt, und am Boden der Retorte Kobalt-, Eisen- und Nickelarsen zurückbleiben. Die Retorte wird zerschlagen und das Sublimat herausgenommen.

Das metallische Arsen hat eine stahlgraue Farbe, vielen Glanz, ist von blättrigem Gefüge, sehr spröde, so dass es sich leicht pulvern lässt, aber nicht

Digitized by Google

sehr hart. In der Luft bis zum Glühen erhitzt, entzündet es sich und brennt mit blauer Flamme und mit einem weissen, knoblauchartig riechenden Dampfe. Dieser knoblauchartige Geruch kommt nur dem metallischen Arsen zu, denn der weisse Arsenik verbreitet nur auf glühenden Kohlen, durch welche er zu Metall reducirt wird, den knoblauchartigen Geruch; in einer Glasröhre erhitzt, sublimirt er ohne allen Geruch. Mit Salpeter gemischt und angezündet verpufft das Arsen mit Heftigkeit. Bei + 180° C. = 144° R. wird es verflüchtigt, ohne zu schmelzen. Spec. Gew. 5,70. Wenn Arsen in einer Retorte bis zum Glühen erhitzt und dann erkalten gelassen wird, so schmilzt es zwar nicht, es geht aber doch, wie Guibourt gezeigt hat (Geiger's Magaz. August 1826. 120), zu sammen, wird dichter und glänzender und zeigt dann ein spec. Gew. von 5,959. Das Arsen ist nicht magnetisch und besitzt noch die sehr merkwürdige Eigenschaft, den Magnetismus der mit ihm verbundenen Metalle aufzuheben. Das Atom des Arsens wiegt 470,042, sein Aequivalent aber doppelt so viel, 940,084.

Das Arsen ist sehr geneigt, Sauerstoff aufzunehmen und sich mit ihm zu verbinden, und zwar schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, besonders im fein zertheilten Zustande, so dass die bei Absorption des Sauerstoffs von gepulvertem Arsen (Fliegenkobalt) frei werdende Wärme bis zur Entzündung steigen kann, wovon Fälle angeführt sind von Schwabe, Buchner und Boullay (Geiger's Magaz. XVIII. 340. u. XX. 69). In dem von Boullay angeführten Falle war die Oxydirung so lebhaft, dass in dem Magazine, in welchem das gepulverte Arsen aufbewahrt wurde, die in der Nähe befindlichen Gegenstände in Brand geriethen und ohne schleunige Hülfe das ganze Magazin ein Raub der Flammen geworden wäre. Auch in festen Massen überzieht sich das der Luft ausgesetzte metallische Arsen mit einer schwarzen Rinde und zerfällt endlich zu einem schwarzen Pulver, wobei sein Gewicht bis auf 8 Proc. zunimmt.

Das Arsen hat 3 Oxydationsstufen.

1) Arsensuboxyd. Nach v. Bonsdorff's Versuchen erhält sich metallisches Arsen in trockner Luft vollkommen unangegriffen, es schwärzt sich dagegen ziemlich rasch, wenn man es in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Luft, z. B. unter einer Glocke, in die man ein Gefäss mit Wasser gesetzt hat, liegen lässt, besonders bei einer bis 30—40° C. = 24—32° R. gesteigerten Temperatur. Dieses an der Luft zerfallene schwarze Pulver, von Proust früher als ein Gemenge von metallischem Arsen und arseniger Säure angesehen, gilt jetzt allgemein als die erste Oxydationsstufe des Arsens, aus 1 Aeq. Arsen und 1 Aeq. Sauerstoff gebildet, As O = Às = 1040; 90,386 Arsen und 9,614 Sauerstoff. Für sich erhitzt zerfällt das Suboxyd in arsenige Säure, die zuerst sublimirt und in später gleichfalls sublimirendes metallisches Arsen. Auf gleiche Weise wird es durch Uebergiessen mit Salzsäure zersetzt, die Säure löst arsenige Säure auf und metallisches Arsen bleibt ungelöst zurück. Lässt man es lange in lufthaltigem Wasser liegen, so oxydirt es sich zu arseniger Säure. Aus diesem Grunde bildet sich auch immer arsenige Säure und nicht Suboxyd, wenn metallisches Arsen, in reinem Wasser an und für sich unlöslich, in lufthaltigem Wasser aufbewahrt oder damit gekocht wird, welches hierdurch giftige Eigenschaften annimmt.

2) Arsenige Säure, weisser Arsenik. Wird metallisches Arsen an der Luft bis zum Verdampfen erhitzt, so nimmt es so viel Sauerstoff auf, dass es arsenige Säure wird. Schon Scheele hatte den weissen Arsenik als eine Verbindung des metallischen Arsens mit Sauerstoff erkannt; Fourcroy war der Erste, welcher den weissen Arsenik, statt Arsenoxyd, mit dem Namen arsenige

Digitized by Google

Säure belegte, welcher dann auch, als die Eigenschaften bezeichnend, allgemein angenommen worden ist.

Der weisse Arsenik des Handels wird im Grossen beim Rösten arsenhaltiger Kobalt- und Nickelerze gewonnen. Beim Rösten an der Luft gehen Kobalt und Nickel in feuerbeständige Oxyde, das Arsen aber, während es sich verflüchtigt, in arsenige Säure über. Der Röstrauch wird durch lange liegende Kanäle geleitet, in welchen sich die arsenige Säure in Gestalt eines graulichen Mehls absetzt, das man von Zeit zu Zeit aus den Kanälen herausnimmt und in gusseisernen Gefässen umsublimirt, die aus zwei schalenförmigen Theilen bestehen, von denen der obere umgekehrt auf den untern gesetzt und durch diesen so stark erhitzt wird, dass die in dem obern angesetzte sublimirte Säure zu einer durchsichtigen, farblosen, zuweilen gelblichen, glasähnlichen Masse schmilzt, welche nach dem Erkalten aus dem Gefässe herausgeschlagen und in grösseren und kleineren Stücken in den Handel gebracht wird. Diese verlieren allmählig von aussen nach innen ihre Durchsichtigkeit und werden milchweiss und undurchsichtig, wodurch die Benennung weisser Arsenik veranlasst worden ist. Häufig findet man beim Zerschlagen grösserer Stücke im Innern noch einen durchsichtigen, glasähnlichen Kern, an dem der Uebergang zur Undurchsichtigkeit nicht scharf begrenzt ist, sondern sich stufenweise darstellt. Ein grosser Theil pflegt schon als gröbliches Pulver in den Handel gebracht zu werden; dieses ist jedoch selten rein, sondern häufig mit zermahlnem Gips und Schwerspath vermischt. Auch unter dem ganzen Arsenik sollen Stücke Schwerspath, mit Arsenikpulver bestreut, vorkommen. Diese Verunreinigungen geben sich durch ihre Feuerbeständigkeit zu erkennen, wogegen Arsenik auf Kohlen völlig verdampft, dessen Dampf man jedoch mit der grössten Vorsicht zu vermeiden hat, da der weisse Arsenik eins der verderblichsten Gifte ist.

Der meiste Arsenik kommt aus den Kobaltwerken Sachsens, wo die Smalte gemacht wird, sonst aber auch aus Böhmen, Schlesien, Oesterreich.

Die im Handel vorkommende arsenige Säure ist im Allgemeinen fast völlig rein; nicht selten enthält sie jedoch, wie Wiggers zuerst gefunden hat, etwas Antimonoxyd, was sich dadurch zu erkennen giebt, dass die mit Salzsäure erhaltene Auflösung, wenn sie nicht zu viel freie Säure enthält, durch Wasser weiss gefällt wird, und mit Schwefelwasserstoff anfangs einen rothen Niederschlag von erstem Schwefelantimon giebt. Will man über die Reinheit der Säure völlig sicher sein, so wird die zu feinem Pulver geriebene Säure in einer Flasche mit Aetzammoniak übergossen, die Flasche verschlossen und einige Stunden lang bei 70—80° C. = 56—64° R. in Digestion gestellt, während man häufig umschüttelt. Die geklärte warme Lösung wird in eine andere Flasche abgegossen und erkalten gelassen, wobei sie arsenige Säure in klaren octoëdrischen Krystallen absetzt, welche kein Ammoniak enthalten. In der erkalteten Flüssigkeit kann man wieder arsenige Säure in der Wärme auflösen und aus dieser Lösung wieder Krystalle erhalten. Aus der zuletzt übrigbleibenden Lösung von arsenigsaurem Ammoniak schiesst arsenige Säure in Krystallen in dem Masse an, als das Ammoniak allmählig abdunstet.

Die arsenige Säure ist geruchlos und fast auch geschmacklos; hält man aber die Zunge lange an ein Stück arseniger Säure, so erregt sie einen herben und scharfen Geschmack, der hintennach etwas süsslich wird. Sie röthet die blauen Pflanzenfarben, wiewohl sie den Veilchensaft grün färbt. Auf glühende Kohlen gebracht verbreitet das daraus reducirte metallische Arsen einen starken knoblauchartigen Geruch, wobei das Metall durch den Sauerstoff der Luft wieder zu arseniger Säure oxydirt, die als solche weisse Dämpfe bildet. In verschlossenen Gefässen wird sie sublimirt und schiesst, wenn dies langsam geschieht,

Digitized by Google

immer in Krystallen an, deren Form ein regelmässiges Octoëder ist. Die krystallisirte Säure hat ein spec. Gew. von 3,699. Wird die Hitze, die jedoch nicht bis zum Glühen gehen darf, plötzlich gesteigert, so schmilzt die Säure zu einem durchsichtigen Glase von 3,7386 spec. Gew., nach Guibourt, welches aber auf das vorige, nach Guibourt, auf 3,695, wieder zurückgeht, wenn die glasartige Säure allmählig in den milchweissen undurchsichtigen Zustand übergeht. Diese beiden verschiedenen Zustände der arsenigen Säure sind allein durch den verschiedenen Aggregatzustand der Wassertheilchen bedingt und hat die frühere Annahme, dass, wenn die glasartige Säure in die undurchsichtige übergeht, dies eine Folge von aus der Luft aufgenommenem Wasser sei, keinen Grund, denn die milchweisse Säure enthält nur Spuren davon, und überdem hat Christison gezeigt, dass die glasähnliche Säure unverändert erhalten werden kann, wenn man sie unter reinem Wasser aufbewahrt. Noch mehr bestätigt wird dies durch die Beobachtungen über die Lichterscheinungen bei der Krystallbildung von H. Rose (Journ. f. prakt. Chem. 1841. XXIII. 447). Derselbe fand, dass das Krystallisiren der glasartigen arsenigen Säure durchs Erkalten ihrer heissen gesättigten Auflösung in Salzsäure von einer starken Lichterscheinung begleitet sei, dass aber weder die milchweisse porzellanartige Modification der Säure, welche durch längeres Liegen sich bildet, noch die krystallisirte Säure unter ähnlichen Umständen eine Lichterscheinung hervorbringen können. Das Leuchten beim Anschiessen der Krystalle entsteht also nur dann, wenn die in der Auflösung befindliche glasartige (amorphe) arsenige Säure in die krystallinische übergeht, die erhaltenen Krystalle gehören der milchweissen porzellanartigen Modification an, und das Porzellanartigwerden der glasigen Säure besteht in nichts Anderem, als darin, dass die Säure aus einem vollkommen unkrystallinischen in den krystallinischen Zustand übergeht. Nach Guibourt soll auch die milchweisse Säure in Wasser viel löslicher als die glasige sein. 100 Th. Wasser lösen nach ihm bei gewöhnlicher Temperatur 0,96 glasige und 1,25 undurchsichtig gewordene arsenige Säure auf; 100 Th. kochendes Wasser lösen von jener 9,68 und von dieser 11,47; und wenn die Temperatur der Auflösungen bis auf + 45° C. = 12° R. gesunken ist, so behält die mit glasiger Säure gemachte Auflösung 1,78 und die mit undurchsichtiger gemachte 2,9 zurück. Die Auflösung der glasigen Säure röthet das Lackmuspapier, die der milchig gewordenen Säure dagegen scheint eher alkalisch zu reagiren. Giesst man ätzendes Ammoniak auf gepulverte glasige Säure, so erwärmt es sich ein wenig damit, Wasser nimmt aber nachher alles Ammoniak weg, so dass Kali aus solcher arsenigen Säure keine Spur von Ammoniak entwickelt. Das ausgewaschene Pulver besitzt jetzt alle Eigenschaften der porzellanartigen Säure. Die Wärmeentwickelung scheint in diesem Falle von dem durch das Ammoniak bewirkten Uebergange aus der einen Modification in die andere herzurühren.

Die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser ist Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, mit bedeutend abweichenden Resultaten. Taylor (Journ. f. prakt. Chem. 1837. XII. 343) hat die verschiedenen Angaben der Chemiker über die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser zusammengestellt und eigene Versuche hinzugefügt. Er fand Guibourt's Angabe, dass die glasartige durchsichtige Säure nicht so auflöslich sei, als die undurchsichtige, nicht bestätigt. Heisses Wasser, welches auf die arsenige Säure aufgegossen und bis zum Erkalten stehen gelassen wird, und kaltes Wasser, welches häufig damit geschüttelt wird, lösen gleichviel auf, nämlich $1/_{396}$. Lässt man aber das Wasser mit der arsenigen Säure eine Stunde lang kochen, so behält das Wasser nach dem Erkalten als Mittelzahl von 3 Versuchen $1/_{24}$ aufgelöst. Es scheint also, dass

Digitized by Google

erst eine anhaltende Hitze die Cohäsionsverwandschaft zwischen den einzelnen Theilen der arsenigen Säure aufzuheben im Stande ist.

Die arsenige Säure ist, nach v. GRUNDNER und HEIMPEL (BÜCHN. Repert. 1837. XI. XII.), auch in allen fetten Körpern, sie mögen wasserhaltig oder wasserfrei, frisch oder ranzig sein, bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Siedhitze sich befinden, etwas auflöslich, am meisten in Ricinusöl. Hierbei verändert sich weder das Oel noch die Säure, und nur die Arsensäure äussert eine gering von Moderbildung begleitete Einwirkung auf die Oele.

Die arsenige Säure ist eine schwache Säure, die sich schwierig mit Salzbasen vereinigt, sie bildet aber doch mit ihnen eine eigne Klasse von arsenigsauren Salzen. Sie steht indessen in der Verwandschaft zu den Basen selbst der Kohlensäure nach, da durch diese die Salze zum Theil zerlegt werden. Sie löst sich aber in Säuren und zwar leichter und in grösserer Menge als in Wasser auf, aber sie schiesst aus der in der Wärme gesättigten Lösung beim Erkalten wieder, ohne mit der Säure, worin sie aufgelöst war, verbunden zu sein. Von Kohlenstoff und Wasserstoff wird die arsenige Säure zersetzt, indem ihr der Sauerstoff entzogen, metallisches Arsen und Kohlensäure oder Wasser gebildet werden.

Die arsenige Säure ist $AsO^3 = \ddot{A}s = 1240{,}184$, und besteht aus 75,81 Arsen und 24,19 Sauerstoff.

Die arsenige Säure ist auch in der Medicin angewendet worden, und zwar sowohl zum innerlichen als zum äusserlichen Gebrauche. Zum innerlichen Gebrauche ist die *Solutio arsenicalis* bestimmt. Aeusserlich ist der Arsenik gegen Krebsschaden gebraucht worden, und folgende vom Zollrendanten HELLMUND angegebene Mischung (das alte COSME'sche Mittel, COSME'sches Pulver) hat lange Zeit in besonderm Rufe gestanden:

Nimm: Zinnober eine halbe Drachme.
Asche von alten gebrannten Schuhsohlen,
Drachenblut, von jedem vier Gran,
Weissen Arsenik zehn Gran.

Von diesem Pulver werden ungefähr anderthalb Gran unter eine Drachme von folgender Salbe gemischt:

Nimm: Peruvianischen Balsam,
Schierlingsextract, von jedem eine Drachme,
Essigsaures Bleioxyd einen Scrupel,
Wachssalbe eine Unze.

Mit dieser Salbe bestreicht man, nach HELLMUND, ganz dünn ein Plumasseau, welches gross genug ist, nicht allein die schadhaften Theile, sondern auch die gesunden eine Linie breit zu bedecken. Der Schmerz ist gering, und hält nur kurze Zeit an. Der Verband bleibt 24 Stunden liegen, wird dann durch ein warmes Decoct von Hollunderblüthen losgeweicht, das Mittel auf dieselbe Art von Neuem aufgelegt, und so fünf Tage hintereinander verfahren. Den 6., 7., 8., 9., 10., 11. und 12. Tag wird der Schaden blos mit der Salbe, ohne dass Pulver zugesetzt wird, verbunden, worauf das Geschwür rein wird, und die Heilung nach einigen 20 Verbänden, höchstens nach dem 40. Verbande, erfolgt. Findet man nach dem 12. Verbande, dass die Stelle nicht ganz rein ist, so verbindet man diese noch 2 Tage, wie in den ersten 5 Tagen geschehen ist, nämlich mit Zusatz des arsenikhaltigen Pulvers. Es ist noch darauf zu achten, dass man nicht allein recht feine Charpie nehmen, sondern diese auch mittelst eines Messers weich machen müsse, damit die Salbe alle schadhaften Stellen besser berühren könne.

Digitized by Google

Der weisse Arsenik wird auch zur Vertilgung der Ratten und Mäuse aus den Apotheken entnommen; er darf jedoch niemals für sich allein und unvermischt, sondern nur in folgender Vermischung verkauft werden:

Nimm: Acht Loth fein gepulverten Arsenik,
Sieben Loth feines Weizenmehl,
Ein Loth feinste Kohle, oder eben so viel ausgeglühten Kienruss, und
Einen Gran Bisam mit verdünntem Weingeist abgerieben.

Ferner wird der weisse Arsenik auch häufig in Künsten und Gewerben angewandt, besonders in der Färberei, Kattundruckerei, bei der Bereitung des Glases, wo er zugesetzt wird, um das in den Materialien befindliche Eisen in Oxyd zu verwandeln, wovon das Glas weniger als vom Oxyduloxyde gefärbt wird, zur Bereitung des Operments, Scheel'schen Grüns u. s. w. Doch ist der Handel damit den nöthigen Beschränkungen unterworfen.

3) Die Arsensäure. Sie ist von Scheele entdeckt worden. Man erhält sie, wenn 8 Th. arsenige Säure mit 2 Th. concentrirter Chlorwasserstoffsäure von 1,2 spec. Gew. gekocht werden, während man allmählig in kleinen Portionen 24 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. zusetzt. Das Gemisch wird in einer Glasretorte bis zur Syrupsconsistenz abdestillirt. Die Säure wird hierauf in einen Platintiegel gegossen, und bis zu einer dem Glühen nahen Temperatur erhitzt, bei welcher sie lange erhalten wird, damit sich alle Salpetersäure verflüchtige. Die so erhaltene Säure ist milchweiss, und ist nun wasserfreie Arsensäure. Im Glühen wird ein Theil zersetzt, und man erhält eine geschmolzene Masse, die aus Arsen- und arseniger Säure besteht, und die bei Auflösung in Wasser die letztere ungelöst zurücklässt. In strengerer Hitze wird sie gänzlich in Sauerstoffgas und arsenige Säure verwandelt, welche sich verflüchtigen. Die wasserfreie Arsensäure löst sich beim Uebergiessen mit Wasser nur theilweise auf, und lässt ein weisses Pulver ungelöst zurück, welches sich aber nach längerer Einwirkung des Wassers, zumal bei öfterem Umschütteln der Flüssigkeit, ohne Rückstand auflöst. Lässt man die wasserfreie Säure aus der Luft langsam Feuchtigkeit anziehen, so bildet sie, nach Mitscherlich's Versuchen, bei einem gewissen Punkte, grosse Krystalle, die noch leichter als Chlorcalcium zerfliessen. Dampft man eine Auflösung von Arsensäure so weit ab, bis sich bei 120° C. = 96° R. Säure in fester Gestalt abzusetzen anfängt, so erhält man, nach Vogel, eine dicke Flüssigkeit von 2,55 spec. Gew., welche 0,71 Säure enthält, und die bis — 26° C. = 20,8° R. abgekühlt werden kann, ohne etwas abzusetzen. An der Luft zieht sie Wasser an, bis ihr spec. Gew. auf 1,935 gesunken ist. Elsner (Schweigg. Jahrb. 1827. 42. 348.) machte die interessante Beobachtung, dass die Auflösung der Arsensäure durch Zucker roth gefärbt wird. Bei Wiederholung dieser Versuche (ebend. 444.) wurden ganz ähnliche Resultate erhalten. Die Aehnlichkeit der klaren syrupsartigen Flüssigkeit mit dem schönsten Himbeersafte ist auffallend, und im höchsten Grade täuschend, nur muss die Arsensäure in etwas concentrirter Form angewendet werden, wenn diese Färbung schnell eintreten soll. Die Farbe verliert aber bald ihre Reinheit, und wird braunroth, ohne dass die Flüssigkeit von ihrer Klarheit verliert. Das Licht scheint ohne besondere Wirkung auf diese Erscheinung zu sein. (Fortgesetzte Versuche hierüber ebend. 1831. 3. 350.) Die Arsensäure ist auch in Alkohol leicht löslich. Gegen die fetten Körper verhält sich die Arsensäure ähnlich, wie die arsenige Säure.

Die Arsensäure ist im Aeussern der arsenigen Säure ähnlich. Sie röthet stark Lackmus, ist anfangs beinahe geschmacklos, schmeckt dann sehr scharf und sauer; sie ist eine der stärkeren Säuren, und verjagt, durch Wärme unter-

Digitized by Google

stützt, alle flüchtigen Säuren. Arsensäure und Phosphorsäure mit denselben Basen neutralisirt geben gleichkrystallisirende, d. h. isomorphe Salze. Die arsensauren, wie die arsenigtsauren Salze geben sich leicht dadurch zu erkennen, dass, wenn sie auf Kohle vor dem Löthrohre erhitzt werden, sie einen starken Knoblauchsgeruch ausstossen, und mit Kohlenpulver gemischt und in einer Glasröhre erhitzt metallisches Arsen als Sublimat geben. Arsensaure Baryterde (aus arsensaurem Kali und salpetersaurem Baryt niedergeschlagen), mit Traganth zu Pasten gemacht, giebt nach Osann einen Leuchtstein, welcher, einer glühenden Kohle ähnlich, das Leuchten des bononischen Phosphors hinter sich lässt.

Die Arsensäure ist $AsO^5 = \dddot{A}s = 1440{,}084$, und besteht aus 65,3 Arsen und 34,7 Sauerstoff.

Arsenwasserstoff. Diese gasförmige Verbindung ist von Scheele entdeckt. Man erhält dieselbe, wenn ein Gemenge aus metallischem Arsen mit Kali oder Natron zusammengeschmolzen, und die geschmolzene Masse in Wasser gebracht wird, wovon weiter unten. Sie erzeugt sich aber auch in allen Fällen, wo Wasserstoff im Augenblicke seines Freiwerdens mit reinem oder oxydirtem Arsen (welches letztere dann zuerst durch den Wasserstoff zu metallischem Arsen reducirt wird) zusammentrifft, also beim Auflösen von mit metallischem Arsen vermischten oder von unreinen arsenhaltigen Metallen, wie Zinn, Zink, Eisen, in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, oder von reinen Metallen in arsenikhaltigen Säuren; das bei solchen Auflösungen entweichende Wasserstoffgas ist immer mehr oder weniger durch Arsenwasserstoffgas verunreinigt. Ganz reines Arsenwasserstoffgas erhält man, wenn man sich zuerst Arsenzink, nach Soubeiran's Vorschrift, dadurch bereitet, dass man gleiche Theile fein granulirtes Zink und zerstossenes Arsen in einer thönernen Retorte erhitzt, bei deren Vereinigung so viel Wärme entwickelt wird, dass die Masse schmilzt. Man zerschlägt die Retorte, und reibt die herausgenommene Masse zu feinem Pulver. Wird dieses Pulver in einem Gasentwickelungsapparate mit Schwefelsäure übergossen, die mit ihrem dreifachen Gewichte Wasser verdünnt worden ist, so entweicht ganz reines Arsenwasserstoffgas.

Auch bei der Fäulniss von organischen mit Arsenik imprägnirten Körpern entwickelt sich Arsenwasserstoffgas, so dass die Aushauchungen von mit Arsenik vergifteten Leichen schädlich wirken können, und Hünefeldt hat diese Besorgniss auch für solche mit grünen, arsenigtsaures Kupferoxyd enthaltenden, Farben, wie Scheel'sches Pariser-Grün, angestrichenen Zimmern geltend gemacht, besonders, wenn diese feucht und dunkel sind. Aus der mit thierischem Leime angerührten Farbe werde allmählig Arsenwasserstoffgas entwickelt, welches schon an dem eigenthümlichen Geruche in den Zimmern erkannt werden kann.

Das Arsenwasserstoffgas ist ein farbloses Gas von sehr unangenehmem, entfernt knoblauchartigem, stinkendem Geruche. Es ist sehr giftig und theilt in geringer Menge der eingeathmeten Luft beigemischt dieser für die Gesundheit der Menschen und Thiere sehr nachtheilige Eigenschaften mit. Diejenigen, die mit dieser Gasart Versuche angestellt, und kleine aus dem Apparate entweichende Quantitäten davon eingeathmet haben, sind von Angst, Müdigkeit, Schwindel, Ekel, Erbrechen und hartnäckiger Verstopfung befallen worden; der verdiente Gehler wurde von dieser Gasart getödtet. Lässt man Arsenwasserstoffgas durch eine bis zum Glühen erhitzte Röhre streichen, so wird es zersetzt; das flüchtigere Wasserstoffgas entweicht allein gasförmig, das bei der gewöhnlichen Temperatur feste, und nur bei höheren Temperaturgraden, also bei weitem weniger flüchtige Arsen bleibt zurück, und setzt sich an den kältern Theilen der Röhre als fester Körper an, einen glänzenden metallischen Ueberzug bildend.

Digitized by Google

Mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gemischt kann es sowohl durch den elektrischen Funken als durch einen brennenden Körper entzündet werden, wobei es mit einem Knalle verbrennt; hat man zu wenig Sauerstoff zugesetzt, so verbrennt nur der Wasserstoff, und das Arsen wird in metallischer Form gefällt. Wird aus einer engen Röhre ausströmendes Arsenwasserstoffgas angezündet, so brennt es mit einer blau gesäumten Flamme, und wenn das Brennen bei nur unvollständigem Luftzutritte stattfindet, z. B. bei einer in kurzer Entfernung darüber gehaltenen Porzellan- oder Glasplatte, so verbrennt auch hier nur der bei weitem leichter oxydirbare Wasserstoff, und das Arsen setzt sich auf der Platte ab, metallisch glänzende Flecke bildend. Auf diese Eigenschaften des Arsenwasserstoffgases hat MARSH seine Methode zur Ausmittelung von Arsenik gegründet, wovon weiter unten.

Das Arsenwasserstoffgas wird in keiner grösseren Menge von Auflösungen kaustischer Alkalien eingesogen, als von blossem Wasser. Von Salpetersäure, Königswasser, wässrigem Chlor und kochend heisser Schwefelsäure wird es zersetzt, und giebt, je nachdem die Menge des Sauerstoffs mehr oder weniger ausreichend war, Wasser und arsenige Säure oder Arsensäure. Alle Metallsalze und Oxyde, die den Sauerstoff weniger fest halten, werden davon reducirt, und das Arsen theils metallisch ausgeschieden, theils zu arseniger Säure oxydirt. Aus den Auflösungen der edlen Metalle, z. B. von Silber und Gold, wird das Metall gefällt, indem sich sowohl Wasserstoff als Arsen oxydiren und auflösen. In den Auflösungen der unedlen Metalle dagegen wird nur der Wasserstoff oxydirt, und das Arsen schlägt sich mit dem vom Wasserstoffe reducirten Metalle nieder. Unter den Metallsalzen, die dieses Gas zersetzen, zeichnet sich Quecksilberchlorid (Sublimat) aus, so dass man dadurch in andern Gasarten einen Gehalt von Arsenwasserstoffgas noch entdecken kann, wenn es auch nur $^1/_{10000}$ davon beträgt. Wenn Arsenwasserstoffgas mit Quecksilberchlorid in Berührung kommt, so scheidet sich sogleich ein Häutchen von arseniger Säure mit Quecksilberchlorür vermischt ab. Dieses Häutchen bedeckt sich darauf mit einer metallischen Lauge, welche nach STROMEYER und SOUBEIRAN aus Quecksilber und Arsen besteht, und welche allmählig dunkler wird. War die Menge des Quecksilbersalzes überwiegend, oder wenigstens hinreichend, so befindet sich alles Arsen aus dem Gase als arsenige Säure in der Auflösung, war dies aber nicht der Fall, so wird das Gas nur unvollkommen zersetzt. Nach H. ROSE ist der Niederschlag, welcher durch Arsenwasserstoffgas in einer Auflösung von Quecksilberchlorid hervorgebracht wird, so lange die Lösung noch unzersetztes Chlorid enthält, eine unlösliche Verbindung von Arsenquecksilber und Quecksilberchlorid. Die Zersetzung geschieht augenblicklich, wenn die Auflösung concentrirt ist.

Das Arsenwasserstoffgas ist $AsH^3 = As^2H^6 = 977{,}523$, und besteht aus 98,05 Arsen und 1,95 Wasserstoff.

Ein fester Arsenwasserstoff soll nach H. DAVY erhalten werden, wenn man bei der Zersetzung des Wassers durch die VOLTA'sche Säule Arsen als negativen Leiter anwendet; der Wasserstoff verbindet sich dann, statt frei zu werden, mit dem Arsen, und die Verbindung löst sich in kastanienbraunen Flocken vom Metalle ab. Nach GAY-LUSSAC und THENARD erhält man diese Verbindung in Menge bei Auflösung von Arsenkalium in Wasser.

Mit dem Schwefel kann das Arsen in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden, wir kennen jedoch 5 bestimmte Verbindungen:

1) Schwarzes Schwefelarsen. Wird erhalten, wenn die folgende Schwefelungsstufe, das Realgar, mit einer Auflösung von Aetzkali digerirt wird, wobei sich das Realgar in ein schwarzes, etwas ins Bräunliche ziehendes Pulver

Digitized by Google

verwandelt, welches nach dem Auswaschen und Trocknen dem braunen Bleisuperoxyd ähnlich ist. As^6S = 5841,67; Arsen 96,56, Schwefel 3,44.

2) Rothes Schwefelarsen, Realgar. Kommt im Mineralreiche vor. Künstlich wird es erhalten, wenn man 1 Aequivalentgewicht Arsen und 2 Aeq. Schwefel, oder 2 Aeq. weissen Arsenik und 7 Aeq. Schwefel innig mengt und in einem Destillationsgefässe zusammenschmilzt. In dem letzteren Falle ($_2As\,O^3$ und S^7) werden 3 Aeq. Schwefel durch Aufnahme von 6 Aeq. Sauerstoff in schweflige Säure verwandelt, die gasförmig weggeht, und 2 Aeq. Arsen schmelzen mit 4 Aeq. Schwefel ($As^2S^4 = {}_2AsS^2$) zu Realgar zusammen. Es wird in der Malerei gebraucht, wozu es schon die Griechen angewandt haben. Auch kommt es zu dem sogenannten weissen Indischen Feuer, welches man erhält, wenn ein Gemenge von 24 Th. Salpeter, 7 Th. Schwefel und 2 Th. Realgar gemischt und entzündet wird. Das Feuer dieses Gemenges ist ganz farblos. AsS^2 = 1342,415; Arsen 70,03, Schwefel 29,97.

3) Gelbes Schwefelarsen, Rauschgelb, Auripigment, Operment. Kommt gleichfalls in der Natur krystallisirt vor, in Massen von biegsamen, gelben, glänzenden Blättern, bisweilen mit kleinen Antheilen des vorhergehenden gemengt. Künstlich wird es im Grossen dadurch bereitet, dass man 2 Aeq. arsenige Säure mit 9 Aeq. Schwefel in Sublimationsgefässen erhitzt (As^2O^6 u. S^9); 3 Aeq. Schwefel gehen mit 6 Aeq. Sauerstoff als schweflige Säure weg, und 6 Aeq. Schwefel verbinden sich mit 2 Aeq. Arsen zu Operment ($As^2S^6 = {}_2AsS^3$). Dieses erscheint in schweren citrongelben Massen, welche einen muschligen Bruch haben, und in dünnen Blättchen halbdurchsichtig sind. Es wird in der Färberei benutzt, oft als desoxydirendes Mittel bei der Auflösung des Indigo.

Dieselbe Schwefelungsstufe des Arsens, AsS^3, wird erhalten, wenn eine Auflösung der arsenigen Säure, AsO^3, in Wasser, am besten mit einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, durch Schwefelwasserstoffgas ($_3HS = H^3S^3$) niedergeschlagen wird. In einer Auflösung der arsenigen Säure in Wasser bringt Schwefelwasserstoff blos eine gelbe Farbe hervor, erst durch Zusatz von Salzsäure wird das Schwefelarsen niedergeschlagen. Der Niederschlag ist schön citrongelb, und in Säuren unauflöslich, wird aber von Salpetersäure und Königswasser zersetzt. In verschlossenen Gefässen erhitzt schmilzt es erst und wird dann sublimirt. An offner Luft erhitzt brennt es mit einer blässblauen, schwachen Flamme, mit weissem Rauche und dem Geruche nach schwefliger Säure. Es wird von hydrothionsaurem wie von reinem Ammoniak, überhaupt von allen alkalischen Flüssigkeiten aufgelöst, durch Säuren aber wieder daraus gefällt. Dieses Schwefelarsen ist in dem sogenannten *Rusma Turcorum* enthalten, einer Art Seife, welche angewandt wird, um Haare von lebenden Körpertheilen, wie die Barthaare, wegzunehmen. Die Zusammensetzung dieser Schwefelungsstufe ist 2 At. oder 1 Aeq. Arsen und 3 At. oder Aeq. Schwefel; As^2S^3 = AsS^3 = 1543,579; Arsen 60,92, Schwefel 39,08.

4) Das mit der Arsensäure proportionale gelbe Schwefelarsen. Man erhält es durch Fällung einer etwas concentrirten Auflösung von Arsensäure mit Schwefelwasserstoffgas, oder durch Zersetzung einer concentrirten Auflösung von arsensaurem Kali mittelst dieses Gases, und durch Fällung des dabei gebildeten Salzes mit Chlorwasserstoffsäure. Man erhält einen der vorhergehenden Schwefelungsstufe so ähnlichen Niederschlag, dass er dem Ansehen nach nicht davon unterschieden werden kann, ausser etwa durch eine etwas hellere Farbe. Es wird ebenfalls leicht von concentrirtem Aetzammoniak, den Hydraten der Alkalien, und den der alkalischen Erden aufgelöst. Seine Zusammensetzung ist As^2S^5 = AsS^5 = 1945,909; Arsen 48,3, Schwefel 51,7.

5) Die höchste Schwefelungsstufe des Arsens entsteht durch Fäl-

Digitized by Google

lung einer neutralen Auflösung von arsenschwefligem Schwefel-Kalium oder Natrium mit Alkohol, und Abdestillation der Hälfte oder höchstens ⅔ des Alkohols von der filtrirten spirituösen Flüssigkeit, wo sich bei der langsamen Abkühlung Gruppen von gelben glänzenden Krystallschuppen absetzen, welche oft die ganze Flüssigkeit erfüllen, obgleich ihre Gewichtsmenge nur sehr gering ist. Diese Krystallschuppen enthalten immer zugleich kleine Mengen von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium. Ihre Zusammensetzung ist 1 Aeq. Arsen und 18 Aeq. Schwefel: AsS^{18} = 4561,054; Arsen 20,61, Schwefel 79,39.

Das Arsen verbindet sich ferner mit Selen, Phosphor, Fluor, Chlor, Brom; nicht mit Cyan.

Mit den Metallen vereinigt sich das Arsen leicht; die geschmeidigen werden dadurch spröde, die schwerschmelzbaren werden leichtflüssiger.

Wird Kali oder Natron mit fein gepulvertem metallischen Arsen zusammengeschmolzen, so entstehen (ähnlich wie beim Schwefel) Arsenkalium oder Arsennatrium und arsenigtsaures Kali. Wird die braune, im Innern schwarze, geschmolzene Masse mit Wasser zusammengebracht, so bilden sich durch Oxydation von dem Sauerstoffe des Wassers Kalium- und Natriumoxyd, d. h. Kali oder Natron, und der zweite Bestandtheil des Wassers, der Wasserstoff, vereinigt sich *in statu nascenti* mit dem Arsen zu Arsenwasserstoffgas.

Das Arsen wirkt auf lebende Thiere und eben so auf Pflanzen (Marcet's Versuche in Schweigg. N. J. 1825. XV. 340.) ohne Ausnahme wie ein zerstörendes Gift. Die Arsensäure und nach ihr die arsenige Säure sind die giftigsten Verbindungen dieses Metalls. Ihre Salze und noch mehr das Schwefelarsen sind es in weit geringerem Grade. Orfila hatte angegeben, dass nur das künstlich dargestellte Schwefelarsen giftig wirke, wogegen das natürliche Auripigment keine giftigen Wirkungen zeige. Guibourt behauptete darauf, dass Schwefelarsen überhaupt nicht giftig wirke, worauf Orfila (Geiger's Magazin. August 1826. 129.) zeigte, dass sowohl natürliches als auch durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagenes Schwefelarsen schon tödten, wenn sie nur in einiger Menge in Wunden gebracht werden, dass ihre Wirkungen jedoch nicht so heftig seien, als die der arsenigen Säure. Guibourt hatte ferner angegeben, dass nur die natürlich vorkommenden Verbindungen des Arsens mit dem Schwefel mit dem Namen Realgar und Auripigment belegt werden könnten, denn das künstliche Auripigment des Handels wurde von 40 Grammen bis auf 0,6 Gr. von kochendem Wasser aufgelöst; die Auflösung enthielt arsenige Säure. Auch aus dem käuflichen rothen Arsenik zieht, wie Guibourt fand, kochendes Wasser etwas arsenige Säure aus. Diese Angaben sind durch die Versuche von Decourdemanche (Buchn. Repert. XXVII. 10.; Trommsd. N. J. 2. 1827. 23.) erläutert worden. Decourdemanche fand, dass gelbes Schwefelarsen schon durch Kochen mit Wasser, leichter aber noch durch Fleischbrühe, Kaffee und andere Flüssigkeiten, welche organische Substanzen enthalten, so zersetzt wird, dass arsenige Säure erzeugt und Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird; selbst der käufliche Realgar und das Operment gaben etwa 14 Procent arsenige Säure. Sowohl das aus einer Arsenikauflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Schwefelarsen, als auch gepulvertes natürliches Auripigment entwickelt, selbst wenn es nur mit destillirtem Wasser erhitzt wird, Schwefelwasserstoffgas, indem Wasserzersetzung eintritt; bei wiederholtem Kochen erzeugen sich immer von Neuem Schwefelwasserstoffgas und arsenige Säure. Auch kaltes Wasser wirkt darauf, aber es muss 6 bis 8 Tage damit in Berührung sein, und das Gemisch oft umgeschüttelt werden.

Aus diesen Versuchen scheint zu folgen, dass Arsen und Schwefel, welche überdem in ihrem chemischen Verhalten manches Uebereinstimmende darbieten,

Digitized by Google

weder auf natürlichem noch auf künstlichem Wege so feste chemische Verbindungen einzugehen vermögen, dass sie nicht schon durch blosses Wasser, besonders unter Mitwirkung der Wärme, zerlegt werden könnten. Die Bestandtheile des Wassers und des Schwefelarsens gehen hierbei, ihrem elektrochemischen Verhalten folgend, neue Verbindungen ein, d. h. der elektronegative Bestandtheil des Wassers, der Sauerstoff, verbindet sich mit dem elektropositiven Bestandtheile des Schwefelarsens, dem Arsen, zu arseniger Säure, der im Wasser elektropositive Wasserstoff mit dem im Schwefelarsen elektronegativen Schwefel zu Schwefelwasserstoffgas. Von dieser Zersetzbarkeit des Schwefelarsens hängt denn auch die mit der Zeit eintretende schädliche Einwirkung desselben auf den Organismus ab.

Von allen Verbindungen des Arsens ist es aber die arsenige Säure, der weisse Arsenik, mit dem Vergiftungsfälle vorkommen, zum Theil wohl unabsichtliche, zu deren Verhütung der zur Vertilgung der Ratten zu verabfolgende Arsenik mit Russ vermengt, oder mit Berlinerblau gefärbt werden muss, häufiger aber wohl absichtliche. Es ist daher eine für Jeden nützliche Kenntniss von den Erscheinungen, welche den Verdacht erregen können, dass eine Vergiftung mit dieser gefährlichen Substanz stattgefunden habe, und von den Mitteln, die man dagegen anwenden muss.

Die Symptome, welche von einer gefährlichen Dosis Arsenik erzeugt werden, fangen ungefähr eine Viertelstunde nach dem Verschlucken des Giftes an. Zuerst fühlt der Leidende Schmerzen im Magen, mit Angst begleitet, danach kommt eine brennende Hitze im Magen und in den Gedärmen, mit einem beinahe nicht zu stillenden Durste. Hierauf stellen sich nacheinander Erbrechen, fürchterliche Kolikschmerzen, und bisweilen ein gewaltsamer Durchfall ein, wobei der Mastdarm die Oberhaut verliert und angefressen wird; kalter Schweiss, Ohnmachten, peinlicher Krampf in Armen und Beinen, Besinnungslosigkeit, Zuckungen und endlich der Tod. Dieser schreckliche Zustand kann 5 bis 10 Stunden und darüber dauern. Der todte Körper schwillt stark auf, und wenn er blutreich war, und die Jahreszeit warm ist, so geräth er schnell in eine stinkende Fäulniss, woran jedoch der Arsenik eigentlich keinen Theil hat. Bei der Leichenöffnung findet man das innere Häutchen des Magens entzündet, hier und da angefressen und zerstört. Es ist jedoch nicht ohne Beispiel, dass es Arsenikvergiftungen gegeben hat, wobei keine inflammatorischen Zustände sichtbar gewesen sind. Die Gefässe des Gehirns sind mit Blut überfüllt, nicht selten ist eins oder das andere davon geborsten, so dass sich hier im Gehirne ganz dieselben Erscheinungen wie beim Schlagflusse, obgleich in höherem Grade zeigen.

Um den tödtlichen Wirkungen des Arseniks zu begegnen, und sie wo möglich zu verhüten, ist das gewöhnlich von selbst reichlich erfolgende Erbrechen nur durch Trinken von lauwarmem Wasser zu befördern, so dass es selten nöthig sein wird, noch ein Brechmittel aus Ipecacuanha zu reichen. Möglichst schnell ist aber das zuerst von BUNSEN empfohlene frisch gefällte, und in Wasser suspendirte Eisenoxydhydrat (siehe *Ferrum hydricum in aqua*), etwa ½ Unze und mehr, zu reichen, oder auch eine basische Auflösung von Eisenoxydhydrat in Essigsäure (siehe *Ferrum hydro-aceticum in aqua*). Die sowohl durch Versuche an Thieren, als auch bei wirklichen Vergiftungen an Menschen bewährten heilsamen Wirkungen dieses Mittels, selbst wenn es 2 bis 3 Stunden nachher gegeben wurde, beruhen darauf, dass die arsenige Säure sich mit dem Eisenoxyde, wenn es sich im Zustande des Hydrats befindet, zu einem basischen unlöslichen Salze vereinigt, wodurch eben die tödtlichen Wirkungen des Giftes aufgehoben werden. MEURER (Archiv d. Pharm. 1846. XLV. 44.) hat durch Schwefelammonium frisch gefälltes, und in einer vollgefüllten Flasche ausgewaschenes

Digitized by Google

und unter Wasser aufbewahrtes Schwefeleisen als Gegenmittel empfohlen, und zwar als allgemeines, welches auch bei Vergiftungen mit Kupfer-, Quecksilber- und Bleisalzen anwendbar ist, am besten vermischt mit etwas fein gepulvertem Eisen. DUFLOS (ebend. 176.) setzt noch Magnesia hinzu, so dass dann auch selbst Cyanquecksilber dadurch unschädlich gemacht werde, weil dann unlösliches Magnesiumeisencyanür gebildet wird. Hierzu wird dem frisch gefällten und unter Wasser ausgewaschenen Schwefeleisen mit überschüssiger gebrannter Magnesia gefälltes und gleichfalls unter Wasser ausgewaschenes Eisenoxydul beigemischt und das Gemenge unter Wasser in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Bei etwa vorkommenden Vergiftungen mit Arsenik ist es von der grössten Wichtigkeit, die Zeichen, die auf eine Vergiftung hindeuten, durch den Nachweis von der wirklichen Anwesenheit des Giftes in den vorgefundenen Substanzen, wie Speisen, ferner in dem Inhalte des Magens und der Gedärme, in den ausgebrochenen Massen, endlich aber auch in den Theilen des thierischen Körpers selbst, nämlich Magen, Gedärme und besonders Leber, zu bestätigen. Man sucht dann zuerst die arsenige Säure in fester Form auf, und man entdeckt sie, da meistentheils der grob gepulverte weisse Arsenik des Handels angewandt worden ist, öfters in Gestalt von kleineren oder gröberen weissen Körnern. Man untersucht, ob sich solche Körner in den Contentis finden, auf die Weise, dass der ganze Inhalt des Magens und der Gedärme in Wasser gelegt und damit angerührt wird, wo dann die Arsenikkörner eher als die andern Substanzen zu Boden sinken und gesammelt werden können. Man untersucht auch die innere Haut des Magens, besonders die am meisten inflammirten Stellen, ob sich keine Körner von arseniger Säure darin abgesetzt haben. Gelingt es, einige solcher Körner abzusondern, so ist es leicht, durch Anwendung von Reagentien ihre chemische Beschaffenheit zu erkennen, und sie als arsenige Säure nachzuweisen Die vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung der arsenigen Säure sind folgende:

Schwefelwasserstoff. Dieses Reagens muss in Gasform angewandt und aus Schwefeleisen, Wasser und Schwefelsäure entwickelt werden. Es bringt in der wässrigen Auflösung der arsenigen Säure, wenn diese sehr verdünnt ist, nur eine gelbe Färbung hervor, weil die kleine Menge des entstandenen Schwefelarsens in dem überschüssig zugeleiteten Schwefelwasserstoffgase aufgelöst zu bleiben scheint, und erst wenn die Flüssigkeit längere Zeit der Luft ausgesetzt oder erhitzt, und dadurch der Schwefelwasserstoff verflüchtigt oder zersetzt worden ist, scheidet das gelbe Schwefelarsen als Niederschlag aus. Die Ausscheidung des Schwefelarsens wird sehr durch Säuren befördert, daher ist es zweckmässig, schon vorher der Flüssigkeit etwas, am besten Chlorwasserstoffsäure, zuzusetzen. Dieser Niederschlag ist in hydrothionsaurem Ammoniak, sowie in Aetzammoniak und Aetzkali, ja selbst in einer Auflösung von kohlensaurem Kali leicht auflöslich, wodurch er sich von dem völlig gleichgefärbten Schwefelcadmium unterscheidet; welches darin unauflöslich ist. Hieraus ergiebt sich zugleich als nothwendige Bedingung, dass die Flüssigkeit, in welche Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet werden soll, um die etwa darin aufgelöst vorhandene arsenige Säure als Schwefelarsen zu fällen, nicht alkalisch reagiren darf, vielmehr durch Salzsäure angesäuert werden muss. Wenn Arsensäure ursprünglich in der Flüssigkeit enthalten war, oder erst während der Behandlung — durch Kochen mit Salpetersäure oder Verpuffen der verkohlten Masse mit Salpeter — gebildet worden, so erfolgt die Bildung des der Arsensäure entsprechenden Schwefelarsens nicht sogleich, das Hineinleiten des Shhwefelwasserstoffgases in die Flüssigkeit muss dann längere Zeit hindurch fortgesetzt, und

Digitized by Google

darf nicht zu früh unterbrochen werden; wenn man die Arsensäure enthaltende Flüssigkeit zuvor einige Minuten lang mit schwefliger Säure kocht, so wird dadurch die Arsensäure sehr leicht und schnell zu arseniger Säure reducirt, und man erhält nun sogleich durch Schwefelwasserstoffgas den Niederschlag von Schwefelarsen. Wenn die Flüssigkeit viel freie Salpetersäure oder chlorhaltige Chlorwasserstoffsäure enthält, so wirken diese zersetzend auf das Reagens, den Schwefelwasserstoff, aus dem Schwefel ausgeschieden wird, der dann weiss erscheint, wenn er reiner Schwefel ist, oder mehr oder weniger hellgelb gefärbt, wenn er zugleich auch Schwefelarsen enthält, worauf er dann weiter untersucht werden muss. Man vermeidet es daher gern, Salpetersäure enthaltende Flüssigkeiten mit Schwefelwasserstoffgase zu behandeln. Wenn man das Schwefelarsen in frisch gefälltem Zustande in Ammoniak aufgenommen hat, um es etwa von andern Schwefelmetallen zu trennen, so kann es durch Salzsäure wieder daraus gefällt werden.

Salpetersaures Silberoxyd. Es bringt in der Auflösung der arsenigen Säure fast gar keinen Niederschlag, sondern nur eine gelblich weisse Opalisirung hervor; fügt man aber vorsichtig mit einem Glasstabe ganz kleine Mengen von Aetzammoniak hinzu, so entsteht ein gelber Niederschlag von basisch arsenigsaurem Silberoxyde, der aber sowohl in freiem Ammoniak, wie in freier Salpetersäure, und auch in salpetersaurem Ammoniak auflöslich ist, so dass es bei einem geringen Arsenikgehalte der Flüssigkeit, der man zu viel Ammoniak zugesetzt hat, nicht mehr gelingt, den Niederschlag hervorzubringen, da, selbst wenn beim Neutralisiren mit Salpetersäure jeder Ueberschuss an Säure vermieden werden könnte, das entstandene salpetersaure Ammoniak die Ausscheidung des Silbersalzes verhindern würde. Der gelbe Niederschlag hat einige Aehnlichkeit mit demjenigen, welcher durch salpetersaures Silberoxyd in Auflösungen phosphorsaurer Salze, wenn diese nicht frisch geglüht worden sind, hervorgebracht wird, jedoch ist die Farbe des letztern blasser gelb, auch er selbst in Essigsäure nicht so leicht auflöslich, als das basisch arsenigsaure Silberoxyd. Enthält die Flüssigkeit Arsensäure, so ist der entstehende Niederschlag von basisch arsensaurem Silberoxyde von brauner Farbe, in Salpetersäure und Ammoniak aber ebenfalls leicht auflöslich. Das salpetersaure Silberoxyd ist ein ausserordentlich empfindliches und bezeichnendes Reagens.

Kalkwasser. Eine Auflösung der arsenigen Säure wird noch bei 3000facher Verdünnung durch Kalkwasser weiss getrübt und gefällt, indem sich arsenigsaure Kalkerde niederschlägt. Dieses Salz ist jedoch im Wasser nur schwerlöslich, nicht unlöslich darin, es wird also auch nicht als Niederschlag ausscheiden, wenn die Flüssigkeit nur wenig Arsenik enthält. Es ist ferner in allen Säuren, selbst in der arsenigen Säure auflöslich, daher muss die in der Flüssigkeit etwa enthaltene freie Säure durch Kali, nicht durch Ammoniak abgestumpft, und Kalkwasser bis zur deutlich alkalischen Reaction der Flüssigkeit zugesetzt werden. Ammoniak darf zur Abstumpfung der Säure deswegen nicht angewandt werden, weil die entstehenden Ammoniaksalze — salzs., salpeters., schwefels. Ammoniak — gute Auflösungsmittel für die arsenigsaure Kalkerde abgeben, was bei den Kalisalzen nicht der Fall ist.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak. Die lasurblaue Farbe dieser Salzlösung wird durch Arsenikauflösung ins Grüne verändert, und es entsteht ein zeisiggrüner Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyde (Scheel'schem Grün), der für die arsenige Säure bezeichnend ist. Es darf jedoch nicht zu viel von diesem Reagens genommen werden, weil sonst die blaue Farbe die überwiegende bleibt, und ein geringer Uebergang in Grün nicht wahrgenommen werden kann. Der Niederschlag ist in einem Ueberschusse von Ammoniak und

Digitized by Google

auch von reinem Kali auflöslich, und die Auflösung hat in beiden Fällen eine rein blaue Farbe. Aus der Auflösung in reinem Kali kann der grüne Niederschlag durch Sättigung mit Chlorwasserstoffsäure wieder erhalten werden; ein Ueberschuss derselben aber löst ihn auf. Salmiak löst ebenfalls das Scheel'sche Grün unter Wiederherstellung der blauen Farbe auf. Zwiebelabkochung giebt mit dem Reagens einen dem Scheel'schen Grün ganz ähnlichen grünen Niederschlag.

So empfindlich nun auch diese Reagentien sind, so können die Versuche damit doch nur mit solchen Flüssigkeiten angestellt werden, welche nichts anderes als nur arsenige Säure enthalten, weil andernfalls nur unsichere Resultate erhalten werden können. Mehr Sicherheit gewährt schon die Probe vor dem Löthrohre, wodurch die arsenige Säure wie die Arsensäure und alle ihre Verbindungen auch in ganz kleinen Mengen an dem eigenthümlichen knoblauchartigen Geruche erkannt werden können, wenn man sie auf Kohle in die Reductionsflamme bringt. Man muss aber nie unterlassen, die zu untersuchende Substanz vorher mit Soda zu mengen, weil sonst die arsenige Säure sich früher verflüchtigt, ehe sie reducirt und an dem Geruche erkannt werden kann. Der knoblauchartige Geruch, der sich während des Blasens entwickelt, dauert dann ziemlich lange. Doch kann auch diese Probe, eben so wenig wie einer der Versuche mit den Reagentien, für sich allein als beweisend angesehen werden, dies gilt nur von der Darstellung des metallischen Arsens, der Reduction. Hierauf allein muss das Verfahren gerichtet werden, wenn die arsenige Säure mit andern, namentlich organischen Substanzen gemischt vorkommt.

Sind dergleichen Flüssigkeiten zur gerichtlich chemischen Untersuchung gegeben worden, so kann man sie, wenn sonst ihre Beschaffenheit es gestattet, mit Salzsäure schwach ansäuern, anhaltend einen Strom Schwefelwasserstoffgas hindurch leiten, und den nach einiger Zeit sich etwa ausscheidenden Niederschlag auf einem Filtrum sammeln, und zur Reductionsprobe aufheben. Stehen aber nur feste Substanzen, das durch Erbrechen Ausgeleerte, Magencontenta, Magen, Gedärme, Leber, Muskeln, Gehirn, Blut, Harn u. s. w. oder auch die nach Absonderung der Flüssigkeiten zurückbleibenden festen Substanzen zu Gebote, so erfordert die Ausscheidung der in diesen Substanzen etwa enthaltenen arsenigen Säure einige Geschicklichkeit, die sich jeder Apotheker durch Uebung anzueignen verpflichtet ist, damit, wenn er aufgefordert werden sollte, in einem muthmasslichen Vergiftungsfalle den Thatbestand zu ermitteln, mittelbar sein „Schuldig" oder „Nichtschuldig" auszusprechen, er seiner gewonnenen Geschicklichkeit vertrauen, mit völliger Entschiedenheit den Thatbestand ermitteln, und ein bestimmtes entscheidendes Gutachten mit völliger Gewissensruhe abgeben könne; denn mit demselben Rechte, mit welchem Schutz für die Unschuld und entschiedene Vernichtung eines ungegründeten Verdachts verlangt wird, mit demselben Rechte fordern Staat und Gesellschaft Enthüllung des Verbrechens und Bestrafung desjenigen, der ein solches Verbrechen begangen oder wenigstens verschuldet hat; beides aber hängt von dem Resultate der chemischen Untersuchung ab, zu deren kunstgemässen Ausführung der Apotheker gerüstet und vorbereitet sein muss. Hierzu können nun verschiedene Verfahrungsweisen benutzt werden, die hier nach einander erörtert werden sollen, die sämmtlich zum sichern Ziele führen, wenn der Arbeiter sich die gehörige Sicherheit in der Ausführung angeeignet hat, so dass dies nochmals als ein Haupterforderniss bei Uebernahme einer gerichtlichen Untersuchung hervorgehoben werden muss, indem Jeder geneigt sein wird zuzugestehen, dass, wenn eine selbst leichter ausführbare und mehr Sicherheit gewährende Methode in den Händen eines ungeschick-

Digitized by Google

ten Arbeiters kein Resultat giebt, der geschickte und geübte Experimentator einer selbst weniger vortheilhaften Methode sich mit dem entschiedensten Erfolge bedienen kann.

Die älteste zweckmässige Methode zur Ausmittelung des in organischen Substanzen enthaltenen weissen Arseniks ist die von VALENTIN ROSE angegebene. Man zerschneidet den Magen u. s. w. und kocht mit destillirtem Wasser, dem man einige Drachmen Aetzkali zugesetzt hat, in einer Porzellanschale über der Weingeistlampe, wodurch nicht allein die arsenige Säure, sondern auch grösstentheils die organischen Substanzen aufgelöst werden. Die gewöhnlich schleimige Auflösung wird durch Leinwand geseihet, die alkalische Lauge mit Salpetersäure versetzt, in einem Glaskolben über der Weingeistlampe bis zum Kochen erhitzt, nöthigenfalls Salpetersäure zugesetzt, und damit so lange fortgefahren, bis die saure Auflösung hellgelb geworden ist. Die helle, klare Auflösung wird filtrirt, die filtrirte Flüssigkeit mit kohlensaurer Kalilösung beinahe, jedoch nicht völlig neutralisirt, zur völligen Austreibung der Kohlensäure erhitzt, nöthigenfalls nochmals filtrirt, und mit Kalkwasser im Ueberschusse versetzt, so dass die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt. Bald scheidet ein flockiger Niederschlag aus, welchen man absetzen lässt, auf einem Filtrum sammelt, auswäscht und trocknet. Das Neutralisiren der sauren Flüssigkeit darf nicht mit Ammoniak, sondern muss mit Kali bewirkt werden, weil die arsenigsaure Kalkerde in Ammoniaksalzen auflöslich ist. Eine Fällung wird durch Kalkwasser immer bewirkt, wenn auch keine arsenige Säure zugegen ist; denn, da alle thierische Substanzen phosphorsaure Salze enthalten, so bildet sich auf den Zusatz von Kalkwasser schwerlösliche phosphorsaure Kalkerde, auch gehen die von der Salpetersäure nicht zerstörten organischen Substanzen mit der Kalkerde eine unlösliche Verbindung ein, welche beide als Niederschlag ausscheiden. Der durch Kalkwasser hervorgebrachte Niederschlag kann demnach nicht einmal eine Vermuthung auf Arsenik begründen, und nur die Reductionsprobe kann darüber entscheiden, ob der Niederschlag arsenigsaure Kalkerde enthielt oder nicht. Ich halte es daher für besser, die etwa in der Flüssigkeit vorhandene arsenige Säure durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsen niederzuschlagen. Zu diesem Ende wird die in der Flüssigkeit vorhandene freie Salpetersäure, um die zersetzende Wirkung derselben auf das Schwefelwasserstoffgas zu verhüten, am besten völlig mit kohlensaurem Kali neutralisirt, die vielleicht etwas alkalisch gewordene Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, wieder filtrirt, und in die klare Flüssigkeit langsam ein Strom von Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet. Auch hier erhält man aus Flüssigkeiten, die durch Kochen organischer Substanzen mit Aetzkalilauge erhalten worden sind, fast immer einen aus organischen Theilchen bestehenden Niederschlag, der aber von dem gelben Schwefelarsen sich sowohl durch eine bräunliche Farbe wie durch geringere specifische Schwere unterscheidet, so dass, wenn beide Niederschläge aus einer und derselben Flüssigkeit ausscheiden, das specifisch schwerere Schwefelarsen die durch gelbe Farbe deutlich unterschiedene untere Schicht des Niederschlags bildet, von der sich die bräunliche leichtere Schicht auf mechanische Weise durch vorsichtiges Schlämmen meistens gut absondern lässt. Der Niederschlag wird auf einem möglichst kleinen Filtrum gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Wenn die Menge desselben so gering sein sollte, dass die Absonderung des Schwefelarsens von dem Filtrum sich nicht gut würde bewerkstelligen lassen, so tröpfelt man auf das noch feuchte Filtrum Aetzammoniak, welches das Schwefelarsen auflöst, und mit durch das Filtrum nimmt, so dass diese Auflösung in einem Uhrgläschen aufgefangen, abgedampft und das dann rückständige Schwefelarsen leicht gewonnen werden kann. Ueber die chemische Beschaffenheit des Niederschlags,

Digitized by Google

ob er nämlich Schwefelarsen sei oder nicht, kann nur allein die Reductionsprobe entscheiden.

Buchner und Pettenkofer haben empfohlen, die organischen Substanzen durch Gerbesäure auszuscheiden. Hierzu wird die durch Kochen der organischen Substanzen mit Aetzkalilauge in einer Porzellanschale erhaltene Auflösung noch warm durch feine Leinwand gegossen, und die durchgelaufene Flüssigkeit mit vorher auf Arsenikgehalt geprüfter Salzsäure übersättigt, wobei der grösste Theil der animalischen Substanz ausgeschieden wird, die arsenige Säure aber in der Auflösung bleibt. Die nochmals colirte Flüssigkeit wird unter Umrühren durch Abdampfen auf ein geringeres Volumen gebracht, und es ist nicht zu befürchten, dass sich hierbei Chlorarsen verflüchtigen könne. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit filtrirt, und mit concentrirter wässriger Gerbesäurelösung versetzt, wodurch beinahe Alles gefällt wird, was sonst in dem (weiter unten zu erwähnenden) Marsh'schen Apparate Schäumen bewirken würde. Die von dem Niederschlage klar und fast farblos abfiltrirte Flüssigkeit wird mit trocknem Aetzkali versetzt bis zur schwach alkalischen Reaction, wodurch noch ein Theil der in Salzsäure auflöslichen Gerbestoffverbindungen und Gerbestoffkali ausgeschieden werden. Die jetzt abfiltrirte Flüssigkeit ist meistens wasserklar, bisweilen etwas grünlich oder violett, welche Farben aber nach Zusatz einer Säure meist gänzlich verschwinden, und kann nun zum Marsh'schen Apparate benutzt werden. Diese Methode hat jedoch mancherlei Unbequemlichkeiten; sie ist etwas weitläuftig, wegen des vielen Filtrirens zeitraubend, und erfordert besonders die Vorsicht, dass man der sauren gerbesäurehaltigen Flüssigkeit nach und nach nur so viel Aetzkali zusetzt, um eben alkalische Reaction zu zeigen; denn nur das neutrale gerbesaure Kali ist in Wasser schwer löslich, nicht aber das basische, so dass also diese leicht lösliche Verbindung in der Flüssigkeit bleibt, wenn man mehr Aetzkali zugesetzt hat, als eben nöthig war, was sich durch dunklere Färbung der Flüssigkeit zu erkennen giebt. Eine solche Flüssigkeit schäumt aber, und ist für den Marsh'schen Apparat unbrauchbar.

Fresenius und Babo (Annal. der Chem. u. Pharm. 1844. XLIX. 287) geben, um aus organischen arsenikhaltigen Gemengen klare Flüssigkeiten, in denen aller Arsenik enthalten ist, und die sich zur weitern Untersuchung eignen, zu erhalten, der anfänglichen Anwendung des Chlors vor allen andern Methoden den Vorzug, wobei es gleichgültig ist, ob man das Chlor als Gasstrom einströmen, oder in der Flüssigkeit sich entwickeln lässt. Sie sind jedoch durch vielfache Versuche zu der Ueberzeugung gekommen, dass ein Erhitzen der organischen Materie mit einem dem der in dem Gemenge enthaltenen festen Substanz etwa gleichen oder etwas grösseren Gewichte concentrirter Salzsäure und so viel Wasser, dass die Masse die Form eines dünnen Breies bekommt, im Wasserbade unter allmähligem Zusetzen von kleinen Mengen krystallisirten chlorsauren Kali's, bei grösserer Einfachheit der Operation, unter allen Umständen die hellsten Flüssigkeiten liefert. In allen Fällen werden farblose oder schwach weingelbe, vollkommen klare und dünne Flüssigkeiten erhalten, welche sich von dem weissen und völlig zerstörten Rückstande überaus leicht und schnell abfiltriren lassen. Die Flüssigkeit muss dann noch im Wasserbade so lange erhitzt werden, bis sie nicht mehr nach Chlor riecht, worauf langsam ein Strom von Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet wird, welches die Verfasser als das sicherste Reagens empfehlen. Nach Verflüchtigung des überschüssigen Schwefelwasserstoffgases durch Hinstellen an die Luft bei gelinder Wärme scheidet ein gelblichweisser oder mehr oder weniger grauer Niederschlag aus, wegen der noch in der Flüssigkeit vorhanden gewesenen und jetzt gleichfalls gefällten organischen Substanzen. Diese Methode führt eben so vollständig zum Ziele, wenn

Digitized by Google

nicht arsenige Säure, sondern Schwefelarsen, Auripigment, in dem organischen Gemenge enthalten war, denn dasselbe wird vollständig zersetzt, alles Arsen ausgezogen und in die Auflösung gebracht.

Zur Ausscheidung des Arsens ziehen die Verf. die Anwendung des Schwefelwasserstoffgases selbst der Marsh'schen Methode vor, weil alles Arsen, wenn gleich mit organischen Materien verunreinigt, ausgeschieden und selbst quantitativ bestimmt werden kann. Das Schwefelwasserstoffgas muss aber, da die arsenige Säure wenigstens grösstentheils in Arsensäure umgebildet worden, längere Zeit hindurch, bis 12 Stunden lang, durch die Flüssigkeit geleitet werden, was man aber sehr abkürzen kann, wenn man, wie bereits bei den Reagentien angegeben worden ist, vorher die Arsensäure durch Behandlung mit schwefliger Säure in arsenige Säure zurückverwandelt.

Wenn eine wirkliche gerichtliche Untersuchung vorgenommen werden soll, so rathen die Verf. an, nur den dritten Theil der gegebenen Substanzen, nachdem sie zerkleinert worden sind, auf die eben angegebene Weise mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zu behandeln. Die abfiltrirte Flüssigkeit wie die Waschwässer werden bis auf etwa ein Pfund eingeengt, wobei die hellgelbe Farbe meistens bräunlich wird, worauf man eine gesättigte Auflösung von schwefliger Säure in Wasser so lange zusetzt, bis der Geruch der letzteren bemerkbar bleibt, erhitzt wieder etwa eine Stunde lang, bis der Ueberschuss vollständig verjagt ist. In diese sehr saure Flüssigkeit leitet man nun etwa 12 Stunden lang einen langsamen Strom von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas hindurch, spült die Gasleitungsröhre mit etwas Ammoniak nach und stellt das die Flüssigkeit enthaltende Becherglas mit Fliesspapier leicht bedeckt an einen mässig warmen Ort, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff völlig verschwunden ist. Das ausgeschiedene Schwefelarsen ist jedoch mit organischer Materie verunreinigt. Um diese zu zerstören, wird es mit dem Filtrum, nach dem Auswaschen und Trocknen, mit rauchender Salpetersäure tropfenweise versetzt, bis Alles befeuchtet ist, und dann im Wasserbade zur Trockne abgedampft. Zu dem Rückstande fügt man reine concentrirte Schwefelsäure hinzu bis zur gleichmässigen Befeuchtung, erhitzt dann 2 bis 3 Stunden im Wasserbade und zuletzt bei allmählig bis zu 150° C. = 120° R. gesteigerter Hitze im Sandbade, bis die verkohlte Masse eine bröckelnde Beschaffenheit annimmt. Diese behandelt man mit 10 bis 20 Th. destillirten Wassers und die filtrirte Auflösung wie vorhin mit Schwefelwasserstoffgas. Von dem ausgewaschenen, noch feuchten Filtrum wird das Schwefelarsen durch verdünnte Aetzammoniakflüssigkeit aufgenommen, wogegen Blei, Wismuth, Kupfer als ungelöste Schwefelmetalle zurückbleiben, Blei, Zinn und Quecksilber ausserdem noch in dem verkohlten Rückstande enthalten sein können. Die ammoniakalische Auflösung lässt nach dem Abdampfen das Schwefelarsen rein zurück. Bei 100° C. = 80° R. getrocknet, bis sein Gewicht nicht mehr abnimmt, entsprechen 1000 Th. desselben 609 Th. metallischen Arsens oder 803 Th. arseniger Säure. Aus dem Schwefelarsen wird metallisches Arsen dargestellt.

Die Methode, Flüssigkeiten, welche gefärbte organische Substanzen enthalten, mit Chlorgas zu behandeln, oder, was im Allgemeinen besser ist, mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zu kochen, ist in vielen Fällen anwendbar; jedoch werden die organischen Substanzen selten so vollständig zerstört, dass die mehr oder weniger langsam durch ein Filtrum gehende Flüssigkeit zur Reduction im Marsh'schen Apparate brauchbar wäre, und das durch Schwefelwasserstoffgas daraus gefällte Schwefelarsen nicht mit mehr oder weniger organischer Substanz verunreinigt wäre, wodurch die Darstellung des metallischen Arsens aus demselben erschwert wird.

Orfila empfahl zuerst die getrocknete organische Substanz in einer Schale

Digitized by Google

mit 2 bis 3 Th. Salpetersäure zu übergiessen und zu erwärmen. Es löst sich anfangs unter Gasentwickelung Alles auf, und wenn die Flüssigkeit orangegelb geworden ist, beginnt am Rande die Verkohlung. Man fährt fort zu erwärmen, bis sich ein sehr dicker Rauch zeigt, welcher meist die gleichzeitige Bildung einer voluminösen Kohle in der Mitte der Schale zu sehen verhindert. Man muss die Verkohlung weder so energisch betreiben, dass Flamme entsteht, noch so langsam führen, dass sich ein brenzlicher Geruch entwickelt; in beiden Fällen geht zu viel Arsen verloren. Der rechte Grad ist, wenn die Verkohlung schnell und mit viel Rauch, aber ohne Flamme geschieht. Man lässt nun erkalten, nimmt die kohlige Masse heraus, pulverisirt sie in einem Porzellanmörser und kocht das Pulver 20 bis 25 Minuten lang mit Wasser. Die filtrirte Flüssigkeit wird dann zur Darstellung des metallischen Arsens benutzt.

Danger und Flandin haben diese Methode nach Orfila folgendermassen verbessert. Man vermischt die getrocknete organische Substanz in einer Porzellanschale mit $\frac{1}{6}$ ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure und erhitzt dann allmählig, bis schwefelsaure Dämpfe erscheinen; die Masse löst sich auf, verkohlt sich während des Abdampfens, unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe, ohne alle Aufblähung. Man erhitzt, bis der Rückstand zerreiblich ist, lässt ihn in der Schale erkalten und fügt etwas concentrirte Salpetersäure oder Königswasser mit Salpetersäureüberschuss hinzu, dampft wieder zur Trockne ab, kocht mit Wasser aus und erhält nach dem Filtriren eine klare Flüssigkeit, die alle arsenige Säure oder Arsensäure enthält, welche im Marsh'schen Apparate nicht schäumt.

Diese Methode, die organische Substanz durch Schwefelsäure und Salpetersäure zu zerstören und zu verkohlen, lässt sich in einer Porzellanschale, die im Sandbade allmählig steigend erhitzt wird, sehr gut und sicher bewirken, so dass fast gar kein oder doch nur sehr wenig durch die Kohle reducirtes Arsen verflüchtigt wird, welches sich sogleich durch den knoblauchartigen Geruch zu erkennen giebt und dadurch mahnt, die Schale sofort aus dem Sandbade zu nehmen; auch ist die von der Kohle abfiltrirte Flüssigkeit, wenn man gut operirt hat, für den Marsh'schen Apparat brauchbar. Ich gebe indessen doch der gleichfalls von Orfila vorgeschlagenen Methode, die organische Substanz mit Salpeter zu mengen und in einem rothglühenden Tiegel zu verpuffen, und zwar für alle Fälle den Vorzug, indem das Arsen, in welcher Verbindung dasselbe auch in der organischen Substanz enthalten sein möge, als arsenige Säure oder als Schwefelarsen, durch das Verpuffen mit Salpeter zu Arsensäure oxydirt, diese aber von dem Kali des Salpeters gebunden und zurückgehalten, und die organische Substanz zugleich, wenn Salpeter in hinreichender Menge zugemischt worden war, bis auf die letzte Spur zerstört wird, so dass man beim Uebergiessen mit Wasser eine völlig farblose Salzauflösung erhält. Diese Verfahrungsweise, die sich in verhältnissmässig kurzer Zeit ausführen lässt, gewährt so vollständige Sicherheit, dass sie auch dem Wenigergeübten nicht gut misslingen kann, wie mich vielfache Erfahrungen bei den analytischen Uebungen junger Pharmaceuten gelehrt haben. Man verfahre also folgendermassen:

Es wird die zu untersuchende thierische Substanz in ganz kleine Stückchen zerschnitten, mit etwa $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts Aetzkali, dem Doppelten ihres Gewichts reinen Salpeters und dem 4 bis 7fachen ihres Gewichts destillirten Wassers gemengt und in einer Porzellanschale im Sandbade bei + 64° bis 72° R. erhitzt, bis die Masse dick geworden ist, worauf man sie unter stetem Umrühren bis zur Trockne abraucht. Die Masse wird dann in einen dunkel rothglühenden Porzellantiegel nach und nach eingetragen und verpufft. Sollte die Salzmasse nicht ganz weiss sein, so muss noch mehr Salpeter zugesetzt werden,

Digitized by Google

bis durch Glühen alle Kohle zerstört ist. Die völlig weisse Salzmasse wird mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und so lange gekocht, bis auf den Zusatz von frischer Schwefelsäure sich keine rothen Dämpfe mehr daraus entwickeln. Dieses ist deswegen nöthig, weil in der Salzmasse immer etwas salpetrigsaures Kali enthalten ist, welches durch Kochen mit Schwefelsäure zersetzt und aus dem die salpetrige Säure verjagt werden muss, weil dieser sonst durch den Wasserstoff im MARSH'schen Apparate Sauerstoff entzogen werden würde, wodurch Knallgas entsteht und der Apparat zerschmettert wird. Die freie Schwefelsäure enthaltende Masse wird in Wasser aufgelöst und zur Darstellung des metallischen Arsens benutzt.

Der Zweck aller dieser Vorarbeiten ist und bleibt immer die Darstellung des metallischen Arsens; nur wenn diese gelingt, ist ein vollständiger Beweis von dem Vorhandensein des Giftes gegeben worden, und hierauf muss also die grösste Sorgfalt verwendet werden. Wenn der Arsenik in Substanz vorliegt, oder es gelungen ist, aus den organischen Substanzen oder von der innern Haut des Magens einige wenige Körner von dem gepulverten Arsenik des Handels abzusondern, so reicht eine kaum wägbare Menge desselben zur Darstellung des metallischen Arsens hin, indem man folgendermassen verfährt. Man bringt ein paar Körnchen des weissen Arseniks in das zugeschmolzene Ende *a* einer sogenannten Reductionsröhre, lässt darauf einen oder zwei Splitter

gut und frisch ausgeglühter Kohle fallen, bringt zuerst den Theil der schräg gehaltenen Röhre, in welchem die Kohle liegt, in die Flamme einer kleinen Weingeistlampe, so dass die Kohle roth glüht, und hierauf auch den Theil *a* der Reductionsröhre, in welchem der Arsenik liegt, welcher sogleich in Dämpfe verwandelt und während des Herüberstreichens über die glühende Kohle reducirt wird. Das metallische Arsen setzt sich in der schmalen Röhre gleich da an, wo sie aus der Flamme tritt, und bildet einen dunkel metallischen Ring, welcher durch gelinde Erhitzung weiter vorgetrieben und mehr angesammelt werden kann, wodurch er beinahe silberweiss, metallisch glänzend und spiegelnd wird. Zugleich wird der knoblauchartige Geruch an der Oeffnung der Röhre mehr oder weniger bemerklich, der sich aufs Deutlichste zu erkennen giebt, wenn man die Röhre vor der Stelle, wo das Metall sitzt, abschneidet, sie erhitzt und dann in einigem Abstande die Nase darüber hält. Dieser eigenthümliche Geruch ist ein so empfindliches Reagens, dass man ihn beim Verbrennen von Papier erkennt, welches mit arsenikhaltiger Smalte gebläut ist.

Ist kein Arsenik in Substanz vorhanden, wohl aber arsenigsaure oder arsensaure Kalkerde bei der Untersuchung erhalten worden, so wird sie scharf getrocknet, um möglichst vollständig alle Feuchtigkeit zu verjagen, in einem erwärmten Mörser mit etwas frisch geglühter Kohle zusammengerieben und die Mischung in eine an dem einen Ende ausgezogene und mit einer kleinen Kugel versehene Glasröhre gebracht, so dass sie in *a* zu liegen kommt. Die schräg gehaltene Röhre wird zuerst gelind zur Verjagung des letzten Restes von Feuch-

tigkeit aus dem Gemische und zur Zerstörung der in dem Niederschlage enthaltenen organischen Substanzen von oben nach unten zu erhitzt, und hierauf wird der Boden in die Weingeistflamme gebracht, welche man nöthigenfalls durch das Löthrohr verstärkt. Die Säuren des Arsens werden reducirt und das

Digitized by Google

Metall sammelt sich an den kalten Wänden der schräg gehaltenen Röhre, wo es über eine so geringe Fläche vertheilt ist, dass auch die geringste Menge erkannt werden kann. Durch einen geringen Zusatz von Borsäure wird die Reduction sehr befördert.

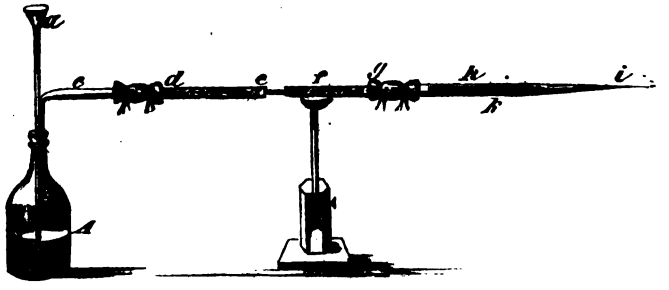
Wichtiger ist die Darstellung des metallischen Arsens aus Schwefelarsen, weil die Ausfällung der arsenigen Säure aus Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas, wie oben erwähnt, von vielen Chemikern jeder andern Verfahrungsweise vorgezogen wird; es sind daher auch zur Zersetzung des Schwefelarsens verschiedene Methoden angewandt worden. Wenn dasselbe noch mit organischen Substanzen verunreinigt ist, so ist es immer sicherer, diese erst nach der Methode von FRESENIUS und BABO zu zerstören, um zur Reduction ein ganz reines Schwefelarsen zu gewinnen.

Sehr leicht ausführbare, zugleich sichere und daher sehr zu empfehlende Methoden sind folgende: Das Schwefelarsen wird mit oxalsaurer Kalkerde, beide im scharf getrockneten Zustande, in einem erwärmten Mörser zusammengerieben und in das mit einer Kugel versehene Reductionsröhrchen geschüttet, und noch etwas von dem Kalksalze darauf gegeben. Beim Erhitzen der Kugel in der Weingeistlampe legt sich gewöhnlich ein ganz geringer Anflug von unzersetzt verflüchtigtem Schwefelarsen an die Wandungen der kleinen Röhre an, dann aber folgt sogleich das reducirte metallische Arsen, welches zur spiegelnden Masse zusammengetrieben wird. Die reducirende Eigenschaft der oxalsauren Kalkerde beruht darauf, dass die Oxalsäure, C^2O^3, beim Glühen zerfällt in Kohlensäure, CO^2, und in Kohlenoxydgas, CO, welches letztere der Kalkerde den Sauerstoff entzieht und dadurch zu Kohlensäure wird, durch deren gasförmiges Entweichen daher hier immer ein Aufbrausen entsteht; das reducirte Calcium bildet mit dem Schwefel des Schwefelarsens Schwefelcalcium, welches zurückbleibt, wogegen das Arsen verflüchtigt wird. Nach BERZELIUS tränkt man eine lockere Kohle mit einer Lauge von kohlensaurem Natron, trocknet dieselbe und glüht sie gelinde in einem bedeckten Tiegel. Man reibt sie in einem erwärmten Mörser mit dem Schwefelarsen zusammen, bringt das Gemenge in die Reductionsröhre und erhitzt diese über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge; die Röhre muss auf einem Triangel liegen, weil sie erweicht.

Eine andere, zuerst von BERZELIUS angegebene, dann von DUFLOS und HIRSCH (Das Arsenik. Breslau 1842) u. A. empfohlene Methode beruht auf der reducirenden Wirkung des Wasserstoffgases, welches aber selbst frei von Arsen und völlig trocken sein muss, weil die Gegenwart von Wasser verhindert, dass sich die Arsentheilchen zu einem fest anliegenden, glänzenden Spiegel vereinigen, ja in grösserer Menge etwas davon mit sich fortführen können. Man trocknet das Gas dadurch, dass man es vorher durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr gehen lässt. Da aber die Materialien, deren man sich zur Entwickelung des Wasserstoffgases bedient, Zink und Schwefelsäure oder Salzsäure, Arsenik enthalten können, und in diesem Falle ein Wasserstoffgas geben würden, welches mit Arsenwasserstoffgas verunreinigt, durch dessen Zersetzung in der Hitze an und für sich ein Arsenspiegel erhalten werden müsste, so hat man vorher das entwickelte Wasserstoffgas durch Quecksilberchlorid auf seine Reinheit zu prüfen und es auch davon zu befreien, indem man vor dem Chlorcalciumrohre noch ein anderes Rohr einschaltet, welches mit Baumwolle lose angefüllt ist, die mit einer verdünnten Quecksilberchloridlösung getränkt worden. Mit dem Chlorcalciumrohre wird eine etwa 3 Linien weite, an beiden Enden offene, an dem einen Ende zu einer Spitze ausgezogene Röhre verbunden, in welche ein Glassplitter eingeschoben worden, auf welchen man das mit überschüssigem

Digitized by Google

kohlensauren Natron, oder nach Duflos und Hirsch mit verkohltem Weinsteine und wenig Wasser oder Alkohol gemischte Schwefelarsen gestrichen hat.



A ist die Gasentwickelungsflasche, welche ein Stück Zink und Wasser enthält. Sie ist durch einen zweimal durchbohrten Kork verschlossen, in welchen der in die Flüssigkeit hineinreichende lange Trichter *a* und die rechtwinkelig gebogene Röhre *bc* luftdicht eingefügt sind, *de* ist die mit Baumwolle, die mit Sublimatsolution getränkt worden, lose gefüllte, *fg* die das Chlorcalcium enthaltende, und endlich *hi* die in eine Spitze ausgezogene, den Glassplitter *k* einschliessende Röhre. Die luftdichte Verbindung der Röhren geschieht durch Caoutchouc oder vermittelst Kork.

Sobald der Apparat zusammengesetzt ist, giesst man durch den langen Trichter *a* Säure in die Flasche und lässt das sich entwickelnde Gas längere Zeit ausströmen, bis man sicher ist, dass alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist und man nicht mehr zu besorgen hat, dass durch Erhitzen der Röhre eine Explosion und Zertrümmerung des Apparats erfolgen könne. Dann trocknet man zuerst in geringer Hitze das auf dem Glassplitter aufgestrichene Gemenge allmählig aus, und steigert dann durch vergrösserte Flamme der Weingeistlampe die Hitze vorsichtig, aber schnell bis zum Schmelzen des Gemenges, wobei das entstandene arsenschweflige Schwefelnatrium durch das darüber hinströmende Wasserstoffgas sich so zersetzt, dass wasserstoffschwefliges Schwefelnatrium gebildet und metallisches Arsen verflüchtigt, welches sich an den kalten Wandungen der Glasröhre absetzt und in den verengerten Theil der Röhre getrieben wird, wo es ein spiegelndes Ansehen erhält.

Fresenius und Babo haben als sicherste Methode zur Reduction des Schwefelarsens folgende empfohlen: Man mengt das Schwefelarsen mit etwa 12 Th. eines aus 3 Th. kohlensauren Natrons und 1 Th. Cyankalium (nach Liebig's Methode dargestellt, siehe *Kalium cyanatum* unter den Reagentien) bestehenden Gemenges, und erhitzt diese Mischung in einer Glasröhre in einem ganz langsamen Strome von Kohlensäuregas. Hierbei wird alles Arsen reducirt und verflüchtigt, der Rückstand enthält Schwefelcyankalium und cyansaures Kali, aber, wenn das Erhitzen lange genug fortgesetzt worden, keine Spur mehr von Arsen. Zugleich ist eine Verwechselung des erhaltenen Arsenspiegels mit einem Antimonspiegel unmöglich, denn Schwefelnatrium liefert, wie Versuche gelehrt haben, unter den genannten Umständen schlechterdings keinen Metallspiegel. Wird metallisches Antimon in einem Strome von Wasserstoffgas oder Kohlensäuregas erhitzt, so erhält man, wie vom Arsen, zwar einen deutlichen Metallspiegel, aber wegen der geringern Flüchtigkeit des Antimons müssen Hitze und Gasstrom stärker sein. Ebenso erhält man einen Metallspiegel, wenn ein Gemenge von Schwefelantimon mit Soda und Cyankalium in einem Strome von

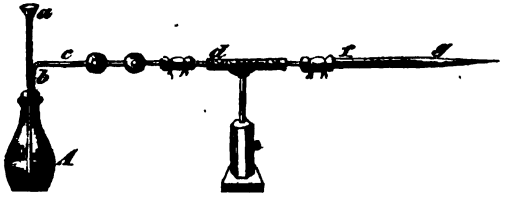
Digitized by Google

Wasserstoffgas erhitzt wird, denn das Wasserstoffgas bewirkt die Reduction früher als das Cyankalium, und ein Theil des Antimons verflüchtigt sich in seinem Strome. Erhitzt man aber ein solches Gemenge in einem Strome von Kohlensäuregas, so erhält man, mag der Gasstrom langsam oder schnell, die Hitze stark oder gelind sein, niemals einen Metallspiegel. Die Reduction erfolgt hier nämlich allein durch das Cyankalium, und zwar erst beim Schmelzen der Masse; jedes reducirte Antimontheilchen ist demnach von einer schmelzenden Schlacke umgeben, welche den Contact mit dem Gasstrome nicht gestattet, durch den es also auch nicht fortgeführt werden kann. Wird also nach dieser Methode aus dem Schwefelmetalle ein Spiegel erhalten, so kann dieser nur metallisches Arsen sein. Sind Schwefelarsen und Schwefelantimon gemengt, so wird das Arsen als Spiegel erhalten und das Antimon findet sich im Rückstande.

Galvanische Niederschlagung des Arsens ist von REINSCH (Journ. f. prakt. Chem. 1844. XXIV. 244) in Anwendung gebracht worden. Die arsenikhaltige, mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit wird mit einem Kupferbleche gekocht, wobei sich das Arsen metallisch auf demselben niederschlägt. Das Kupfer überzieht sich mit einer metallischen Haut, die, wenn noch länger bis zum Kochen erhitzt wird, schwarz wird, wobei jedoch gewöhnlich unter der schwarzen Haut noch ein glänzender metallischer Ueberzug bleibt. Das Kupferblech wird am besten vorher mit etwas Salpetersäure bestrichen, mit Wasser abgewaschen und mit Löschpapier gerieben, um ihm eine recht blanke Oberfläche zu geben. Die Ausscheidung des metallischen Arsens erfolgt schnell, sobald die saure Flüssigkeit erwärmt wird. Um zu sehen, ob alles Arsenik aus der Flüssigkeit entfernt worden, ist es nöthig, ein frisches Kupferblech hineinzubringen. Nach dieser Methode wird in der That ein selbst ausserordentlich geringer Arsenikgehalt auf dem Kupferbleche angezeigt, und auch CHRISTISON (BUCHN. Repert. 1844. XXXV. 124) spricht sich dahin aus, dass diese Methode nichts zu wünschen übrig lasse, indem man noch $^1/_{250000}$ Arsen mit voller Sicherheit darstellen könne. Indessen muss auf diejenigen Metalle Rücksicht genommen werden, die ebenfalls durch Kupfer regulinisch gefällt werden, wie Antimon, Wismuth, Zinn, Quecksilber. Um sich also darüber Gewissheit zu verschaffen, dass der Niederschlag wirklich Arsen sei, muss man denselben vom Kupfer abschaben und in einer Glasröhre bis zum Rothglühen erhitzen, wobei das Arsen als arsenige Säure sublimirt wird, die man unterm Mikroskope an ihrer Krystallform und in der wässrigen Auflösung an ihrem Verhalten gegen Reagentien und im MARSH'schen Apparate erkennt.

Wir kommen nun zu der von MARSH (BUCHN. Repert. 1837. IX. 220) angegebenen Methode, auf die wir in den übrigen Verfahrungsweisen uns meistens veranlasst sehen zurückzugehen, weil sie an Einfachheit, Empfindlichkeit und Sicherheit alle übrigen Methoden übertrifft. Sie ist auf die beim Arsenwasserstoffgase angegebenen Eigenschaften desselben gegründet, bei gehemmtem Luftzutritte nur zu einem Theile zu verbrennen und durch Glühhitze zersetzt zu werden, so dass in beiden Fällen metallisches Arsen erhalten wird. Der hierzu dienende Apparat hat die gewöhnliche Zusammensetzung.

Digitized by Google



A ist die Entbindungsflasche, in welcher aus Zink, Wasser und Schwefelsäure, die man durch den Trichter *a* giesst, Wasserstoffgas entwickelt wird, Das entweichende Wasserstoffgas geht durch die rechtwinklig gebogene und mit zwei Kugeln versehene Röhre *bc*, damit sich in diesen der grösste Theil des mechanisch mit fortgerissenen Wassers absetzen könne, tritt darauf in die Glasröhre *de*, welche mit Stücken von Chlorcalcium angefüllt ist, um das Gas vollständig zu trocknen, und aus dieser in die Röhre *fg*, die in eine Spitze ausgezogen ist. Wenn dann durch das entwickelte Wasserstoffgas alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben und keine Explosion mehr zu besorgen ist, so giesst man die auf Arsenik zu prüfende Flüssigkeit durch den Trichter *a* in die Entbindungsflasche und erhitzt durch eine Weingeistlampe die Röhre *fg* bis zum gelinden Rothglühen; enthielt die letztere eine auch noch so geringe Menge Arsenik, so wird sich bald an den kalten Wandungen der Glasröhre ein schwarzer Anflug von metallischem Arsen zeigen, der sich in dem engeren Theile der Röhre zu einem glänzenden Metallspiegel zusammentreiben lässt. Ebenso werden dunkle, metallisch glänzende Flecke auf einer Porzellanplatte erhalten, die man in kurzer Entfernung horizontal über das angezündete, mit mehr oder weniger hellblau gefärbter Flamme brennende Gas hält, wobei nur der Wasserstoff verbrennt, das Arsen aber, glänzende Flecke bildend, sich absetzt. Diese Proben sind so empfindlich, dass hier auch eine Spur von Arsenik nicht entgeht, und es ist daher unerlässliche Pflicht, das aus der Entbindungsflasche entweichende Wasserstoffgas, noch ehe die zu prüfende Flüssigkeit hinzugegossen worden ist, für sich allein den zersetzenden Wirkungen der Hitze auszusetzen und aufs Sorgfältigste zu prüfen. Sollten sich die Materialien zur Entwickelung des Wasserstoffgases nicht völlig arsenikfrei ausweisen, so muss die Röhre mit durch Sublimatlösung getränkter Baumwolle eingeschaltet werden, indessen bleibt es doch vorzuziehen, arsenikfreie Materialien anzuwenden; so darf z. B. Zink, welches einmal mit einer arsenikhaltigen Flüssigkeit in Berührung gewesen ist, nicht mehr zu diesem Versuche angewandt werden, denn es hat sich metallisches Arsen darauf niedergeschlagen. Die zur Entwickelung des Gases bestimmte Säure, möge diese Schwefelsäure oder Salzsäure sein, darf keine schweflige Säure enthalten, weil diese durch das Wasserstoffgas reducirt und dabei Schwefelwasserstoff gebildet wird, welches, wenn es in überschüssiger Menge vorhanden ist, allen Arsenik als Schwefelarsen niederschlagen, das in der Flüssigkeit zurückbleibt und angezündet auf der darüber gehaltenen Porzellanplatte gar keine oder gelbe Schwefelflecke geben wird, die aber auch unter Umständen aus gelbem und selbst rothem Schwefelarsen bestehen können. Die auf Arsenik zu prüfende Flüssigkeit muss frei von organischen Substanzen sein, weil sie sonst sehr schäumt und Theilchen der Flüssigkeit bis in die Zersetzungsröhre mit fortgerissen werden können, die dann beim Verkohlen eine Unsicherheit veranlassen, obgleich solche Flecke niemals metallischen Glanz erlangen.

Digitized by Google

Eine wichtigere Unsicherheit bei Anwendung der Marsh'schen Methode entsteht dadurch, dass sich aus antimonhaltigen Flüssigkeiten ein Antimonwasserstoffgas entwickelt, welches mit dem Arsenwasserstoffgase sich in vieler Hinsicht sehr ähnlich verhält, worauf Thomson zuerst aufmerksam gemacht hat. Wird eine aus gleichen Theilen Zink und Antimon zusammengeschmolzene Legirung mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, so entwickelt sich ein farbloses Gas, dessen Geruch zwar eigenthümlich ist, sich aber doch dem des Arsenwasserstoffgases nähert; ein gleichzeitiger Vergleich beider Gasarten lässt die Verschiedenheit erkennen. Das Antimonwasserstoffgas brennt mit einer helleuchtenden grünlichen Flamme, wogegen die Farbe des Arsenwasserstoffgases hellblau ist. Lässt man das Antimonwasserstoffgas bei gehemmtem Luftzutritte verbrennen, so erzeugen sich dem metallischen Arsen ganz ähnliche Flecke von metallischem Antimon, und wird das aus der Röhre ausströmende Gas durch Erhitzen derselben mittelst einer Weingeistlampe zersetzt, so legt sich auch hier an dem kälteren Theile der Röhre ein Anflug von metallischem Antimon an, der sich äusserlich von angeflogenem metallischen Arsen nicht unterscheiden lässt.

In der Wirklichkeit möchten wohl bei etwa vorkommenden Vergiftungen nicht leicht Arsen- und Antimonpräparate gleichzeitig vorkommen, da, um das Erbrechen bei Arsenikvergiftungen zu befördern, nicht metallische Mittel, wie Brechweinstein, sondern Ipecacuanha angewandt werden, indessen musste die Beantwortung der Frage, ob ein im Marsh'schen Apparate erhaltener metallischer Anflug Arsen oder Antimon sei, oder aus beiden zugleich bestehe, unbedenklich von der Chemie übernommen werden, und sie ist auf verschiedene Weise gegeben worden.

Zunächst ist zwar der metallische Anflug von beiden Metallen in der Röhre durch das äussere Ansehen nicht zu unterscheiden, aber eine grosse Verschiedenheit beider Metalle ist durch den verschiedenen Grad der Flüchtigkeit gegeben, indem das Arsen, während der Wasserstoffgasstrom noch durch die Röhre geht, unverändert mit der grössten Leichtigkeit durch die Flamme der Weingeistlampe von einer Stelle zur andern getrieben werden kann, während das Antimon bei diesem Hitzgrade fast feuerbeständig ist, so dass beide Metalle, wenn sie zusammen vorkommen sollten, durch Hitze allein von einander getrennt werden können. Aber auch in ihrem chemischen Verhalten zeigen beide Metalle wesentliche Verschiedenheiten, an denen jedes derselben mit Bestimmtheit erkannt werden kann.

Pettenkofer (Buchn. Repert. 1842. XXVI. 289. XXVIII. 152) wandte zuerst das Schwefelwasserstoffgas an, um die beiden dadurch gebildeten Schwefelmetalle sowohl durch ihr äusseres Ansehen, als durch ihr Verhalten gegen Reagentien zu erkennen und zu unterscheiden. Fresenius (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1842. XLIII. 361) hat dies weiter ausgeführt. Man leitet durch die Glasröhre, welche den Metallspiegel enthält, einen langsamen Strom, so dass es an der Spitze der Röhre ausströmend noch eben brennt, durch Chlorcalcium getrocknetes Schwefelwasserstoffgas, erhitzt dann den Metallspiegel mit einer einfachen Weingeistlampe von Aussen nach Innen zu, also gegen die Richtung des Stromes, wodurch beide Metalle in Schwefelmetall verwandelt werden. Darauf führt man durch dieselbe Glasröhre einen mässig starken Strom trocknes Salzsäuregas, welches man geradezu erhält, wenn man in viel concentrirte Schwefelsäure etwas Kochsalz bringt und ganz gelinde erwärmt. Zwischen dem Gefässe, aus welchem sich das Gas entwickelt, und der Glasröhre mit den Schwefelmetallen bringt man eine kurze, weite, mit Baumwolle locker angefüllte Röhre an. Bestand der Metallspiegel nur aus Antimon, so verschwindet das Schwefelantimon augenblicklich, oder in wenigen Secunden, wenn der Anflug

Digitized by Google

etwas dicker war; es entsteht, neben entweichendem Schwefelwasserstoffgase, Chlorantimon, welches in dem Strome des Chlorwasserstoffsäuregases ausserordentlich flüchtig ist und in Wasser geleitet von demselben aufgenommen wird, wo es durch Reagentien nachgewiesen werden kann. Bestand der Metallspiegel nur aus Arsen und war also in der Röhre nur Schwefelarsen vorhanden, so bleibt Alles unverändert und das Salzsäuregas übt auch bei längerem Durchströmen keinen Einfluss auf das Schwefelarsen aus. Sind endlich Arsen und Antimon gleichzeitig vorhanden gewesen, so verschwindet das Schwefelantimon aus der Röhre, während das Schwefelarsen unverändert zurückbleibt. Bläst man jetzt an der Glasröhre die ausgezogene Spitze zu und giesst etwas Aetzammoniakflüssigkeit hinein, so verschwindet der gelbe Anflug auf der Stelle, und durch Abdampfen der Flüssigkeit auf einem Uhrglase erhält man die ganze Menge des Schwefelarsens, welches zur nochmaligen Darstellung des metallischen Arsens benutzt werden kann. Diese allerdings grosse Sicherheit gewährende Methode beruht auf der bekannten Auflöslichkeit des Schwefelantimons und der Unauflöslichkeit des Schwefelarsens in Chlorwasserstoffsäure. Die Umwandlung des metallischen Anflugs in der Glasröhre in Schwefelmetalle erfordert allein einige Vorsicht und gehörige Regulirung der Weingeistflamme, damit sowohl von den Metallen als den Schwefelmetallen, und besonders von dem leicht flüchtigen Arsen und Schwefelarsen nicht zu viel aus der Röhre ausgetrieben und verflüchtigt werde; indessen ist es leicht, durch einige Uebung sich die gehörige Geschicklichkeit für diese Operation anzueignen.

Häufiger wendet man zur Erkennung und Unterscheidung beider Metalle ihre Verbindung mit Sauerstoff an. Wackenroder (Pharm. Centralbl. 1842. 449) hat vorgeschlagen, durch Erhitzen der Glasröhre über der Weingeistlampe das in derselben enthaltene Metall zu oxydiren; die entstehende arsenige Säure bildet ein so ausgezeichnetes Sublimat, dass sie niemals mit Antimonoxyd oder einem andern hier möglicherweise sich bildenden Anfluge verwechselt werden kann. Wenn man die Glasröhre behutsam zerschlägt und die Splitter unter das zusammengesetzte Mikroskop bringt, so sind bei 200facher Vergrösserung die geringsten, kaum wahrnehmbaren Spuren von arseniger Säure als vollkommen ausgebildete, glasglänzende, durchsichtige reguläre Octaëder auf das Deutlichste zu erkennen, wogegen Antimonoxyd prismatisch krystallinisch oder bei grösserer Hitze sich geschmolzen und fast gar nicht krystallinisch zeigt. Diese Methode gewinnt sehr an Sicherheit, wenn man, was sich sehr leicht bewerkstelligen lässt, einen Strom von aus chlorsaurem Kali entwickeltem Sauerstoffgas durch die Röhre leitet, und sobald dieses so reichlich ausströmt, dass ein an die Mündung der Röhre gehaltener glimmender Holzspan entzündet wird, die Stelle der Röhre, wo der metallische Anflug sich angelegt hat, durch die Flamme einer gewöhnlichen Weingeistlampe erhitzt; die Oxydation der beiden Metalle erfolgt augenblicklich und ohne dass durch Verflüchtigung etwas verloren geht. Die hierbei entstandene arsenige Säure, unter dem Mikroskope an ihrer Krystallform erkennbar, wird vom Wasser leicht aufgelöst, wogegen das auf pyrochemischem Wege dargestellte Antimonoxyd in Wasser ganz unauflöslich ist. Wenn man daher die das weisse Metalloxyd enthaltende Glasröhre mit destillirtem Wasser abspült, so erhält man eine klare Auflösung, wenn das Oxyd arsenige Säure war, und ein Tropfen davon, auf einem Porzellanscherben mit einem Tropfen salpetersaurer Silberauflösung durch etwas Aetzammoniak in Verbindung gebracht, lässt sogleich die eigenthümliche gelbe Färbung entstehen, welche unter diesen Umständen als vollständig beweisend betrachtet werden muss, dass der ursprüngliche metallische Anflug Arsen gewesen sei. Erfolgte bei der Behandlung des weissen Oxyds in der Röhre mit destillirtem Wasser nicht völlige

Digitized by Google

Auflösung, sondern bleibt ein weisses Pulver ungelöst, so kann das weisse Oxyd allein Antimonoxyd oder ein Gemenge von Antimonoxyd und arseniger Säure gewesen sein. Um dies zu entscheiden, bringt man das Fluidum auf ein kleines, vorher gut ausgewaschenes Filtrum, lässt abtropfen und wäscht mit etwas destillirtem Wasser nach. Die abgetropfte Flüssigkeit lässt, wenn der weisse Anflug in der Röhre allein aus Antimonoxyd bestanden hatte, nach dem Abdampfen in einem Uhrglase entweder gar keinen Rückstand, oder einen kaum wahrnehmbaren Ring, und mit destillirtem Wasser, Silbersolution und Aetzammoniak behandelt kann keine gelbe Färbung, d. h. keine Reaction auf Arsenik, hervorgebracht werden, was dagegen ohne alle Schwierigkeit und mit völliger Entschiedenheit gelingt, wenn bei dem Oxydationsprozesse aus dem metallischen Anfluge neben Antimonoxyd auch arsenige Säure gebildet worden war. In beiden Fällen ist das in Wasser unlösliche Antimonoxyd auf dem Filtrum zurückgeblieben. Um dieses nachzuweisen, erhitzt man in einem Probirgläschen etwas Salzsäure bis zum Kochen und giesst diese auf das vorher noch mit Wasser ausgewaschene Filtrum; das auf demselben abgelagerte Antimonoxyd wird von der kochenden Salzsäure leicht aufgelöst und in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff leicht nachgewiesen.

In den meisten Fällen, wenn überhaupt die chemische Beschaffenheit des metallischen Anflugs in der Röhre fraglich sein sollte, wird aber schon folgendes einfaches Verfahren genügen. Man schmelze die den metallischen Anflug enthaltende Glasröhre an dem ausgezogenen Ende mittelst des Löthrohres zu und tröpfle jetzt rauchende Salpetersäure hinein, so dass der Metallring ganz davon bedeckt wird. Bestand dieser aus Arsen, so löst sich Alles in kurzer Zeit vollkommen klar auf, und eine solche erhaltene klare Auflösung giebt den vollständigen Beweis, dass das in der Röhre angelegte Metall nur Arsen ohne alle Beimischung von Antimon war, denn wenn der Anflug Antimon war, oder neben Arsen auch Antimon enthielt, so tritt da, wo die Säure das Metall berührt, eine deutliche Trübung ein, die durch Senkung eines pulverförmigen Niederschlages sich immer weiter nach unten verbreitet, welcher sich endlich in dem untern Theile der Röhre ablagert, so dass die über demselben befindliche Flüssigkeit auch in diesem Falle völlig klar erscheint und arsenige Säure aufgelöst enthält, wenn der Metallring in der Röhre ein Gemenge von Arsen und Antimon gewesen war. Die arsenige Säure als solche zu erkennen und noch besonders durch Reagentien nachzuweisen, hat nicht die mindeste Schwierigkeit, wenn sie sich in der klaren Auflösung allein befindet, denn sie bleibt ganz rein zurück, wenn man die Auflösung in einem Uhrglase bis zur Trockne abdampfen lässt. Wenn aber die Auflösung der arsenigen Säure gleichzeitig durch Antimonoxyd getrübt ist, so lässt sich aus dem Rückstande von der abgedampften trüben Flüssigkeit durch Behandeln desselben mit destillirtem Wasser nicht vollständig die arsenige Säure von dem Antimonoxyde trennen, weil letzteres auf nassem Wege dargestellt nicht ganz unlöslich in Wasser ist; doch lässt sich das bei den auf pyrochemischem Wege dargestellten Oxyden angegebene Verfahren auch hier anwenden.

Die Oxydation des Metallspiegels kann auch sehr gut durch das vom Apotheker Bischoff empfohlene chlorichtsaure Natron bewirkt werden, welches man für den Augenblick des Gebrauchs durch Zusammenreiben von Chlorkalk mit kohlensaurem Natron unter Hinzufügung von wenig Wasser bereitet. Diese Salzlösung nimmt die Arsenflecke auf einer Porzellanplatte augenblicklich hinweg, wenn man einen Tropfen davon mit ihnen in Berührung bringt, wogegen Antimonflecke davon nicht angegriffen werden, wenn man sie auch einige Zeit damit in Berührung lässt; sie behalten ihren Umriss und Metallglanz unverändert. Ebenso

Digitized by Google

verhalten sich die Anflüge in der Glasröhre, jedoch erfordert dann auch der Arsenring, wenn er etwas dick ist, einige Augenblicke Zeit. Die Auflösung enthält arsenigsaures Natron und kann noch der Prüfung mit den Reagentien unterworfen werden.

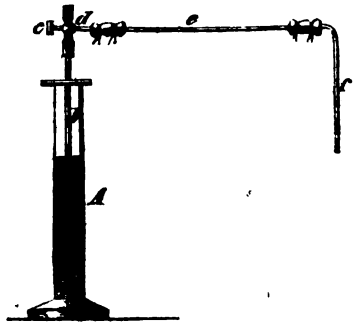
Noch eine sehr gute Methode, um Arsenflecke von Antimonflecken auf Porzellan zu unterscheiden, hat LASSAIGNE (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1845. LVI. 363) angegeben. Man setzt die Metallflecke 10 Minuten lang bei einer Temperatur von 12,5—15° C. = 10—12° R. Joddämpfen aus; die Spiegel von metallischem Arsen werden blass braungelb, an der Luft aber in wenigen Minuten citrongelb; bleiben sie längere Zeit der Luft ausgesetzt, so verschwinden sie, was in gelinder Wärme schneller erfolgt. Waren es aber Antimonflecke, so färben sie sich, ebenso behandelt, dunkelbraun und werden an der Luft orangefarben, ohne später zu verschwinden. Sind die aus Arsen entstandenen gelben Flecke an der Luft unsichtbar geworden, so treten sie, in gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser gebracht, wieder mit citrongelber Farbe hervor, weil die aus dem Jodarsen an der feuchten Luft (neben Jodwasserstoffsäure) entstandene arsenige Säure in gelbes Schwefelarsen verwandelt wird. Dieses ist in Ammoniak auflöslich, die gelben Flecke werden daher hierdurch sogleich zum Verschwinden gebracht. Die Flecke von Jodantimon bleiben an der Luft sichtbar, gehen durch Schwefelwasserstoffwasser in orangefarbenes Schwefelantimon über und widerstehen dann längere Zeit der Einwirkung von verdünntem Ammoniak.

Sehr gut sind noch folgende Reactionen. Eine alkoholische Auflösung von Jod löst die Arsenflecke sogleich auf und liefert bei freiwilliger Verdampfung an der Luft einen citrongelben Fleck. Die Antimonflecke werden durch die Lösung nicht verändert, bei der freiwilligen Verdampfung an der Luft aber geht der schwarze Antimonfleck in orangerothes Jodantimon über. Diese Jodverbindung widersteht einer gelinden Wärme 30—40° C. = 24—32° R. und wird an der Luft selbst nach mehrern Tagen nur wenig verändert. Statt der alkoholischen Jodlösung lässt sich mit Vortheil eine jodhaltige Jodwasserstoffsäure benutzen.

Nicht zu empfehlen ist die Methode, das aus der Röhre austretende Gas in salpetersaure Silbersolution zu leiten, wodurch die Bestandtheile des Arsenwasserstoffgases oxydirt und Wasser und arsenige Säure gebildet werden, wobei das reducirte Silber ausscheidet; durch Antimonwasserstoffgas wird zwar auch das Silber reducirt, aber nur der Wasserstoff oxydirt und das Antimon scheidet mit dem reducirten Silber zugleich aus. WACKENRODER fand nämlich, als er das aus ziemlich gleichen Gewichtsmengen arsenichter Säure und Brechweinstein mit Zink und Schwefelsäure entwickelte Gasgemenge in verdünnte Silbersolution leitete und dann die farblose Flüssigkeit durch ein Filtrum von dem schwarzen Niederschlage absonderte, dass dieser ausgewaschene Niederschlag vor der reducirenden Löthrohrflamme, unter Hinterlassung eines Silberkorns, zwar einen starken Antimongeruch entwickelte, aber auch zugleich einen starken Arsengeruch erkennen liess.

Endlich muss noch der von der wissenschaftlichen Deputation für das Medicinalwesen zu Berlin vereinfachte und verbesserte MARSH'sche Apparat (Archiv d. Pharm. 1843. XXXV. 111) beschrieben werden, der in dieser Form allen Anforderungen hinsichts der Sicherheit so völlig entspricht, dass er vor jeder andern Vorrichtung den Vorzug verdient.

Digitized by Google



a ist ein weites Glasrohr oder ein enger Glascylinder von 4 ¼ Zoll Weite und 40 Zoll Länge, von dickem Glase, an dem unteren Ende zu einer ½ Zoll weiten Oeffnung zusammengezogen, was indessen auch nicht gerade nothwendig ist. In dem obern ebenfalls zusammengezogenen Ende ist ein 2 Linien weites und 40 Zoll langes Glasrohr *b* festgelöthet, oder auch mittelst einer bleiernen Fassung darauf befestigt. An dem obern Ende dieses Rohres wird mittelst eines kurzen Caoutchoucrohres ein Hahn von Messing *c* luftdicht befestigt, welcher mit einem rechtwinklig ausgehenden kurzen Seitenrohre *d* versehen ist, an das ebenfalls mit Caoutchouc ein enges, 8 Zoll langes, gerades Glasrohr *e* luftdicht angebunden werden kann, an dessen zweites Ende ein anderes, im Winkel gebogenes und herabsteigendes Rohr *f* gebunden wird. In das Glasrohr *a* werden durch die untere Oeffnung ein oder einige Streifen von arsenfreiem Zink eingeschoben, die so lang sind, dass sie bis zu ⅔ in das Rohr hinaufreichen und hier durch einen herumgewundenen Kupferdraht, dessen freie Enden etwas aus dem Rohre herausragen, so gehalten und getragen werden, dass sie in dieser Höhe bleiben. Dieses so vorgerichtete Glasrohr wird in einen Glascylindar *A* gesetzt, der einen unbedeutend weitern Durchmesser hat, als zur Aufnahme des Rohres *a* erforderlich ist, und welcher 46 bis 48 Zoll hoch ist. Nachdem man sich überzeugt hat, dass auch die Säure rein und das aus dem angewandten Zink und der Säure entwickelte Wasserstoffgas völlig arsenfrei ist, giesst man die saure Flüssigkeit, welche auf Arsenik geprüft werden soll, in den Cylinder *A* bis zu der Höhe, dass sie, wenn das Rohr *a* damit gefüllt wird, ein oder zwei Linien über der Verbindung von *a* mit *b* steht. Dann wird der Hahn geöffnet, so dass die Flüssigkeit in das Rohr *a* hineindringt und dasselbe füllt. Das Zink wird nun aufgelöst und die Flüssigkeit durch die untere Oeffnung von *a* wieder zurück in den Cylinder *A* getrieben. Bildet sich dabei, wenn die zu prüfende Flüssigkeit organische Substanzen enthält, Schaum, so schüttelt man gelinde, so dass die Schaumblasen zusammenfallen. Während dem erhitzt man das Rohr *e* in der Mitte oder etwas näher nach dem Hahne bis zum Glühen, setzt dann das offene Ende des Rohres *f* in ein Wasser enthaltendes Becherglas und öffnet jetzt den Hahn so weit, dass das Gas in langsam auf einander folgenden Blasen aus dem Rohre *f* durch das Wasser heraustritt. Es darf nicht rascher heraustreten, wenn sich alles Arsen aus dem Gase bei dem Durchgange durch die glühende Stelle absetzen soll. Sobald das Rohr *a* wieder ganz mit der Flüssigkeit gefüllt ist, wird der Hahn zugeschraubt und nicht eher wieder geöffnet, als bis die Flüssigkeit wieder herausgetrieben worden ist. In dieser Art wird der Versuch so lange fortgesetzt, bis man glaubt, dass sich eine hinreichende Quantität von Arsen abgesetzt hat, um damit die erforderlichen Prüfungen anstellen zu können.

Digitized by Google

Um das Arsen allmählig anzusammeln, welches sich vor die glühende Stelle in dem Rohre angesetzt hat, rückt man die Flamme allmählig weiter, bis man mit der glühenden Stelle bis zur Mitte des Rohres gekommen ist, wo man dann alles Arsen in der Hälfte desselben hat, welche nach *f* hin liegt. Ist dann der Hahn zugeschraubt, so ist das Rohr mit Wasserstoffgas gefüllt, und man kann durch Sublimation prüfen, ob der abgesetzte Körper die Flüchtigkeit des Arsens hat, oder ob er sich nicht in gelinder Hitze sublimirt, also erfahren, ob er reines Arsen ist, oder ob ihn fremde, weniger flüchtige Körper, z. B. Antimon, begleiten. Man treibt dann das Arsen so zusammen, dass man es an einer Stelle des Rohres angesammelt bekommt, gleichsam einen Ring im Innern des Rohres bildend. Nachdem das Rohr erkaltet ist, wird es herausgenommen und ein neues dafür eingesetzt, mit dem nach derselben Art verfahren wird, und auf diese Weise kann man in neuen Röhren das Arsen ansammeln, so lange die Flüssigkeit noch Gas giebt. Das abgenommene Glasrohr wird mit einer Feile nahe vor der Stelle abgeschnitten, wo das angesammelte Arsen sitzt, und mit diesem Ende in eine Probirröhre gesetzt, worin rauchende Salpetersäure enthalten ist, in welcher das Arsen mit Hülfe von Wärme aufgelöst wird. Die erhaltene Lösung wird dann auf einem Uhrglase bis zur Verflüchtigung der Salpetersäure eingetrocknet. Die unter Mitwirkung der Wärme gebildete Arsensäure ist in Wasser löslich, Antimonoxyd oder Antimonsäure sind darin unlöslich. Die Arsensäure giebt, wenn man sie mit salpetersaurem Silberoxyde und etwas Ammoniak vorsichtig vermischt, einen ziegelrothen Niederschlag von arsensaurem Silberoyde. Das in einem andern Rohre angesammelte Arsen wird nicht angewandt, sondern das Rohr an beiden Enden zugeschmolzen und die also in dem Rohre hermetisch verwahrte Arsenprobe den Acten beigegeben. Ein drittes Rohr wird etwas weiter genommen, so dass, nachdem darin das Arsen gesammelt und das Wasserstoffgas darin gegen atmosphärische Luft ausgewechselt worden ist, das Arsen oxydirt und als arsenige Säure sublimirt werden kann, wo dann die gewöhnliche octaëdrische Form der sublimirten Krystalle unter dem Mikroskope erkannt werden kann. Ausserdem kann nachher die arsenige Säure mit Wasser herausgespült werden, um damit die bekannte Erkennungsprobe mit salpetersaurem Silberoxyde und Ammoniak anzustellen. Das Verhalten des Antimons ist, wie bekannt, bei dieser Prüfung ganz verschieden von dem des Arsens.

Der Vortheil dieses Apparats besteht darin, dass nichts von dem Arsenikgehalte verloren geht, indem man es in seiner Gewalt hat, den Durchgang des Gases durch das glühende Rohr beliebig langsam zu reguliren, und man die Gasentwickelung nach Belieben unterbrechen kann, wenn die Umstände einen Aufschub erforderlich machen, und dass man auch solche gegebene oder durch Auskochen von festen Theilen mit salzsäurehaltigem Wasser erhaltene Flüssigkeiten, die organische Substanzen enthalten, in den Apparat bringen kann, weil hier ein Uebersteigen derselben durch Schäumen in jedem Augenblicke durch Schliessung des Hahns vermieden werden kann, wobei es dann doch noch übrig bleibt, die ausgekochten Theile mit Salpeter zu verpuffen und nach der oben angegebenen Methode weiter zu verfahren.

Schliesslich ist nur noch zu erwähnen, dass bei gesundem Zustande des menschlichen Körpers sich weder in den flüssigen und weichen Theilen, noch in den Knochen, wie von den letzteren behauptet worden ist, Arsenik findet, dass dieser also dem Organismus zugeführt worden sein muss, wenn die Gegenwart desselben durch chemisches Verfahren nachgewiesen worden ist und man sich von der völligen Reinheit der angewandten Agentien vorher völlig überzeugt hat.

Digitized by Google

Asa foetida. *Stinkender Asand.*

(Ferula Asa foetida L. und vielleicht andere Arten von Ferula. Umbelliferae.)

Ein Gummiharz in bisweilen halbdurchscheinenden, aussen rosenfarbig-braunen, innen weisslichen, nachher ins Purpurrothe übergehenden Klumpen oder in meistentheils unter sich zusammengebackenen Körnern, von einem Fettglanze, unter den Fingern zähe werdend, von einem scharf-bitterlichen Geschmacke und knoblauchartigem Geruche. Es ist der verhärtete Saft, aus der verwundeten Wurzel der oben angegebenen (nach KÄMPFER*) in Persien wachsenden Pflanze ausfliessend.*

Asa foetida depurata. *Gereinigter stinkender Asand.*

Er werde aus dem stinkenden Asand bereitet und aufbewahrt wie das gereinigte Ammoniakum.

Ferula Asa foetida KÄMPF. *Stinkasand-Seckenkraut.*

Abbildung PLENCK 203. Pl. med. 293. G. u. v. SCHL. 216.

Syst. sexual. Cl. V. Ord. 2. Pentandria Digynia.

Ord. natural. Umbelliferae.

Der Stinkasand, Teufelsdreck, war seit langer Zeit her als Arzneimittel geschätzt, doch wusste man nichts Genaues von der Pflanze, die ihn lieferte. KÄMPFER reiste im Jahre 1687 nach Persien, von wo nämlich der Asand bezogen wurde, und bestimmte die Pflanze.

Diese Pflanze wächst auf den Gebirgen der persischen Provinzen Chorasan und Laar.

Die Wurzel ist spindelförmig, der Pastinakwurzel ähnlich, bald einfach, bald ästig, mit einer dunkelschwarzen Rinde bedeckt, innen weiss. Die Blätter sämmtlich an der Wurzel stehend, gestielt, dreifach dreizählig, einigermassen den Päonienblättern ähnlich. Aus der Mitte der Wurzelblätter erhebt sich ein nackter, walzenrunder, gestreifter, 5—6 Fuss hoher Stengel, mit häutigen Scheiden besetzt. Die blassgelben Blüthen bilden grosse, 12- bis 20strahlige Dolden.

Die Wurzel enthält einen milchigen Saft, welcher ausgetrocknet den Asand liefert. Zur Gewinnung desselben wählt man die Wurzeln, welche wenigstens 4 Jahre alt und dicker als ein Arm sind. Der obere Theil solcher Wurzeln wird von der Erde befreit und die Wurzel dann oben quer durchgeschnitten. Der Milchsaft, der in Menge herausquillt, trocknet durch die Sonnenhitze ein, worauf selbiger weggenommen und die Operation so lange wiederholt wird, bis die Wurzel keinen Saft mehr giebt. Nach Andern hat der frische, aus der Wunde herausgequollene Saft eine Neigung in Fäulniss überzugehen, und muss daher sorgfältig vor der Sonne geschützt werden.

Der frische Asand soll nach KÄMPFER einen so ausserordentlich starken Geruch besitzen, dass eine Drachme frischer flüssiger Saft stärker riecht als 100 Pfund trockner Asand. Je länger man ihn aufbewahrt, desto schwächer wird der Geruch. Die Perser müssen zum Transporte dieser Waare entweder besondere Schiffe miethen, damit nicht die andern Waaren von dem Geruche durchdrungen und verdorben werden, oder die mit Asand angefüllten Säcke oben an den Mastbaum hängen.

Digitized by Google

Wir erhalten den Stinkasand in unförmlichen Massen von verschiedener Grösse. Für die beste Sorte hält man diejenige, welche in einer bräunlichen, stellenweise röthlichen Masse viele mandelförmige Stücke von weisslicher Farbe eingemengt hält, die auf dem Bruche glänzend, muschlig, undurchsichtig sind, die nach einiger Zeit auf dem frischen, milchweissen Bruche durch den Einfluss der Luft eine pfirsichblüthrothe oder auch violettrothe Farbe annehmen, an der Lichtflamme mit dem eigenthümlichen Geruche fast so leicht wie Kampher brennen, wobei sie eine geringe, leichte, etwas glänzende Kohle zurücklassen. Spec. Gew. = 1,300.

Ausser dieser besten Sorte kommen auch noch schlechtere Sorten im Handel vor, welche desto schlechter sind, je mehr die Masse feucht, schmierig, dunkelbraun, fast schwärzlich, mit vielen Unreinigkeiten vermengt, auch gewöhnlich viel schwerer ist. Auch soll eine völlig verfälschte *Asa foetida*, aus Harz mit Knoblauchsaft angestossen, vorkommen. Der Mangel der Eigenschaften des guten Asands, die Sprödigkeit, der stark glänzende Bruch und die vollkommene Auflöslichkeit in Weingeist, sowie der Geruch beim Verbrennen, werden den Betrug erkennen lassen. Ferner will man eine Vermengung mit Ammoniakgummi bemerkt haben (Martius in Buchn. Repert. XV. 1. S. 72), und zwar in der Art, dass die Stücke fest in einander geflossen sind, so dass es wahrscheinlich wird, diese Verfälschung finde schon im Mutterlande statt. Trommsdorff (dessen J. 1. 2. S. 137) erhielt aus 4 Unzen Asand 30 Gran leichtes und 20 Gran schweres ätherisches Oel; und 1000 Th. bestehen nach dieser Analyse aus: ätherischem Oele 34, Schleimstoff 500, Harz 240, Holzfaser und Unreinigkeiten 229.

Nach einer Analyse von Pelletier bestehen 100 Th. aus: Harz 65,00. Gummi 19,44, Bassorin (Traganthstoff) 11,66, ätherischem Oele 3,60, saurem äpfelsauren Kalke (eine Spur) und Verlust 0,30.

Brandes (Buchn. Repert. VII. 1. S. 120) hat in 100 Th. folgende Bestandtheile angegeben: in Weingeist und Aether lösliches Harz 47,25, nicht in Aether lösliches Harz 1,6, flüchtiges Oel 4,6, lösliches Gummi mit Spuren von äpfels., essigs., phosphors. und schwefels. Kali und Kalk 19,4, Bassorin 6,4, Extractivstoff mit essigs. und äpfels. Kali 1,0, äpfels. Kalk mit etwas Harz 0,4, schwefels. Kalk mit wenig schwefels. Kali 6,2, kohlens. Kalk 3,5, Eisenoxyd und Alaunerde 0,4, Wasser 6,0, Sand und Holztheile 4,6. S. = 104,35.

Nach Hatchett liefert der Asand mit Salpetersäure und mit Vitriolöl künstlichen Gerbestoff. Trommsdorff hatte, als er Salpetersäure über das von ihm ausgeschiedene Harz abzog, Oxalsäure in ziemlicher Menge und Phosphorsäure erhalten. Diese letztere Säure wäre vielleicht als durch Oxydation des Phosphors entstanden anzusehen, doch ist dieser nicht weiter als Bestandtheil des Asands nachgewiesen. Wohl aber enthält derselbe Schwefel, wie Zeise (Schw. N. J. XVI. 3. 1826. S. 324) bewiesen hat. Als *Asa foetida* mit einer Auflösung von kaustischem Kali behandelt, nachher etwas Säure hinzugefügt und ein Streifen mit Bleiauflösung getränkten Papiers auf die aufbrausende Masse gehalten wurde, so färbte sich das Papier ganz deutlich wie im Schwefelwasserstoffgase. Ein geistiges Extract der *Asa foetida* mit Königsscheidewasser behandelt gab eine schwefelsäurehaltige Flüssigkeit. Das ätherische Oel, der Einwirkung des Kaliums ausgesetzt und die Masse nach und nach bis zum Rothglühen erhitzt, gab eine Mischung von Kohle und einer grossen Menge von Schwefelkalium.

Auch Angelini (Kastn. Arch. IX. 1. 1826. S. 101; Brand. Arch. XXII. 2. S. 142) machte darauf aufmerksam, dass Stinkasand enthaltende versilberte Pillen nach einiger Zeit ihren Metallglanz verlieren und schwarz werden. Durch

Digitized by Google

Destillation mit Wasser erhielt Angelini aus 1 Pfunde Asand, neben einem milchweissen Wasser, ein strohgelbes, sehr flüssiges, stark riechendes flüchtiges Oel, welches mit Quecksilber zusammengerieben nach einiger Zeit dieses gelb färbte, welche Farbe nach einigen Stunden verschiedene Abstufungen hindurch und in Schwarz überging, wobei sich eine geringe Menge eines schwarzen Pulvers absetzte, überhaupt den angestellten Versuchen zufolge als Schwefel enthaltend nachwies.

Stenhouse erhielt aus 1 Pfunde Stinkasand ½ Unze ätherisches Oel. Dasselbe ist gelblich, von 0,942 spec. Gew. bei + 15,5° C. = 12,4° R. Sein Geschmack ist erst mild, dann scharf. An der Luft verharzt es sich. Ueber Chlorcalcium rectificirt stieg der Siedepunkt von 162,5 — 187,5° C. = 130 — 150° R. Das bei 162,5° C. überdestillirte Oel bestand aus 66,16 Kohlenstoff, 9,83 Wasserstoff, 22,98 Schwefel und 1,03 Sauerstoff; das bei 174,25° C. = 137° R. übergegangene aus 62,54 Kohlenstoff, 9,45 Wasserstoff, 20,12 Schwefel und 7,89 Sauerstoff, und endlich das bei + 187,5° C. überdestillirte aus 58,42 Kohlenstoff, 9,12 Wasserstoff, 16,88 Schwefel und 15,58 Sauerstoff. Das Asafoetidaöl enthält also Schwefel, aber keinen Stickstoff, der nur in dem Oele der Cruciferen neben Schwefel vorzukommen scheint. Es ist ein Gemisch mehrerer Oele, von denen wahrscheinlich eins nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel besteht. Durch Behandlung des Oeles mit geschmolzenem Kali lässt sich der grösste Theil des Schwefels, aber nicht das Ganze entfernen. Silber-, Blei- und Quecksilbersalze geben damit schwarze Niederschläge. Salpetersäure zersetzt das Oel mit Heftigkeit unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas; hierbei wird das Oel in ein Harz verwandelt, und bei Zusatz eines Barytsalzes erhält man einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Setzt man den Stinkasand dem Einflusse des Lichtes und der Luft aus, so verändert sich seine natürliche Farbe in wenigen Tagen, er wird zuerst rosenfarben, dann weinroth, violett und zuletzt braun, welche Veränderungen auf Absorption des Sauerstoffs aus der Luft hinzudeuten scheinen. In dem Masse, wie er mehr braun wird, verliert er auch seinen eigenthümlichen Geruch; zugleich bilden sich einzelne nadelförmige krystallinische Auswüchse, mit deren Wachsthume die Zunahme seiner Härte und die Abnahme seiner Riechbarkeit im Verhältnisse steht, so dass er endlich fast Steinhärte gewinnt. Diese krystallinischen Auswüchse sind schwefelsaurer Kalk.

Zum pharmaceutischen Gebrauche muss der Stinkasand pulverisirt und durch Absieben von den etwanigen Unreinigkeiten befreit werden. Dieses kann aber nur in der Winterkälte geschehen, in welcher er spröde wird und gestossen werden kann.

Man giebt den Asand am häufigsten in Pillen, weil auf diese Weise der widerliche Geruch und Geschmack am besten versteckt wird. Für sich kann er schon mit einigen Tropfen Weingeist zur Masse angestossen werden; werden Extracte zugleich verordnet, so muss auch, der bessern Consistenz der Masse wegen, ein vegetabilisches Pulver zugesetzt werden. Soll der Asand in flüssiger Form verordnet werden, so lässt man ihn mit Eidotter und Wasser abreiben, oder wählt den geistigen Auszug. Ausserdem wird der Asand im Klystiere, Pflaster u. s. w. verordnet und geht in verschiedene pharmaceutische Präparate ein.

Die uns so widerliche *Asa foetida* wird von den Persern zur Würzung ihrer Speisen und Getränke benutzt; ja auch in Europa hat dieses Gewürz, welches einigermassen dem Knoblauche ähnlich ist, bisweilen Beifall gefunden.

Digitized by Google

Asphaltum seu Bitumen Judaicum.** ***Asphalt oder Judenpech. Schlackiges Erdpech.

Ein festes Erdharz, sowohl auf dem todten Meere und einigen andern Seen Asiens und Europa's schwimmend, als auch in Berggruben Frankreichs und anderer Länder Europa's vorkommend.

Dichte, zerbrechliche, schwarze, beim Reiben braune, auf dem frischen Bruche glänzende, an der Flamme nach dem Schmelzen mit einem bituminösen Geruche verbrennende Stücke. Man sehe darauf, dass es nicht mit festem Peche verunreinigt sei, was durch die Auflösung in Alkohol erkannt wird.

Dieses Erdharz findet man in welchem oder flüssigem Zustande auf der Oberfläche des todten Meeres. Das Wasser dieses Sees ist so reich an Salzen, dass es die spec. Schwere von 1,25 erreicht, daher der Asphalt, der im trocknen Zustande schwerer als Wasser ist, auf diesem schwimmend sich erhält. Der Geruch dieses schwimmenden Erdharzes soll, wie man ehedem behauptet hat, so stark sein, dass die über den See hinfliegenden Vögel getödtet werden, so dass davon der Name „das todte Meer" hergeleitet wurde; mehr scheint aber dieser Name von der Unfruchtbarkeit der Ufer entstanden zu sein. Man findet aber das Erdpech auch auf einigen Landseen in China, im südlichen Asien und Europa, in Amerika und besonders auf der Insel Trinidad. Es wird ferner auch in einigen Gebirgsgegenden, auf den Karpathen, in Frankreich, Neufchatel, Sachsen, Dänemark, Schweden, Sibirien u. s. w. ausgegraben. (Pharm. C.-Bl. 1834. S. 872.)

Der Asphalt ist an sich geruch- und geschmacklos, beim Reiben aber, durch welches er Harzelektricität erlangt, entwickelt er einen empyreumatischen Geruch nach Steinöl, den er angezündet, wo er mit lebhafter Flamme und starkem Rauche verbrennt, ohne (besonders der auf Seen schwimmend gefundene) einen merklichen Rückstand zu hinterlassen, noch mehr erkennen lässt. In Wasser ist der Asphalt unauflöslich, der Weingeist zieht nur eine grünliche Farbe heraus und der Aether ist ohne merkliche Wirkung darauf. Mit rauchender Salpetersäure braust er auf, durch längere Behandlung damit wird er in künstlichen Gerbestoff verwandelt.

Durch trockne Destillation erhält man aus 16 Unzen beinahe 12 Unzen eines braunschwarzen empyreumatischen Oels (*Oleum Asphalti*), welches einen sehr widrigen Geruch besitzt und mit dem Braunkohlenöle (*Oleum bituminis lithanthracis*) fast übereinkommt. Aus 100 Gran Asphalt erhielt KLAPROTH bei der trocknen Destillation: bituminöses Oel 32 Gran; schwach ammoniakalisches Wasser 6; Kohle 30; Kieselerde 7½; Thonerde 4½; Kalkerde ¾, Eisenoxyd 4½; Manganoxyd ½ Gran und 36 Kubikzoll gekohltes Wasserstoffgas.

Der im Handel vorkommende Asphalt ist nicht selten mit Pech vermischt, welche Verfälschung sich an der Auflöslichkeit des Pechs in Alkohol erkennen lässt. Er zeigt sich daher auch in seinen Eigenschaften verschieden und ist deswegen, so wie auch das *Oleum Asphalti*, fast ganz ausser Gebrauch gekommen.

Die Aegypter brauchten den Asphalt unter dem Namen *Mumia mineralis* zum Einbalsamiren (vergl. Acidum pyro-lignosum), wodurch die berühmten unzerstörbaren ägyptischen Mumien entstanden sind. Diese, früher gleichfalls in medicinischem Gebrauche, zeigen die Wirkungen des Asphalts, doch ist dabei nicht ausser Acht zu lassen, dass die mit Farben bemalten Binden, in

Digitized by Google

welchen die Mumien eingewickelt sich befinden, ausser Eisen auch Arsenik und Auripigment gezeigt haben.

Beim Baue von Babylon ist der Asphalt als Mörtel gebraucht worden, und auch in neueren Zeiten ist er nebst andern harzigen Stoffen zu Wasserbauten u. dergl. als Bindemittel empfohlen worden.

Auro-Natrium chloratum. *Chlorgoldnatrium.*

Aurum-muriaticum. *Salzsaures Gold.* Aurum muriaticum natronatum. *Natronhaltiges salzsaures Gold.* Chloretum Auri cum Chloreto Natrii. *Natriumgoldchlorid.*

Nimm: *Gold eine Drachme.*

Giesse auf

Chlorwasserstoffsäure drei Drachmen,
Salpetersäure eine Drachme.

Sie werden erwärmt, bis das Metall völlig verschwunden sein wird.

Das Liquidum werde bei gelinder Wärme in einem porzellanenen Gefässe zur starken Syrupsdicke abgedampft, worauf es beim Erkalten in eine Salzmasse zusammengeht, welche man in *einer Unze destillirten Wassers* auflöst und nach dem Filtriren ihr eine aus

Hundert Gran Chlornatrium

und

Einer Unze destillirten Wassers

bereitete filtrirte Auflösung zusetzt.

Die Flüssigkeit werde in gelinder Wärme zur Trockne abgedampft und die rückständige Masse gut zerrieben in ein gut zu verschliessendes Glas geschüttet und vorsichtig aufbewahrt.

Es sei ein gelbes Pulver, an der Luft feucht werdend und in Wasser völlig auflöslich.

Das Gold, der König der Metalle von den Alchymisten benannt, und von ihnen für das unveränderlichste und reinste Metall gehalten, sollte auch den menschlichen Körper, wenn es gelänge, es demselben mitzutheilen, unzerstörbar machen, daher entstand denn das Streben, ein *Aurum potabile* zu erfinden. Dieses ist auch bereits in früheren Zeiten gelungen, und man wusste schon im 8. Jahrhunderte, dass das Gold sich in Königswasser auflöse, und das dargestellte *Aurum potabile* war eine Auflösung des Chlorgoldes in Aether. GEBER schreibt ihm die Kraft zu, die Heiterkeit des Geistes hervorzurufen und den Körper stets in Jugendkraft zu erhalten. Dann sollte es Melancholie und Herzschmerzen heilen. TH. PARACELSUS empfahl eine Zusammensetzung aus Quecksilbersublimat und Gold als eine Universalarznei. BASILIUS VALENTINUS rieth den Gebrauch des Goldes in den Nervenkrankheiten. ANTONIUS LECOQ (ANT. GALLUS), Arzt zu Paris, machte im Jahre 1540 ein Arzneimittel gegen Syphilis bekannt, welches vorzüglich aus dem ätzenden Quecksilbersublimate und dem Golde bestand. Doch wurde die Anwendung des Goldes gegen Syphilis bis auf wenige Ausnahmen ganz vergessen, bis in neueren Zeiten, im Jahre 1840, der französische Arzt CHRESTIEN das Gold wieder als ein vorzügliches Heilmittel gegen Syphilis in Anregung brachte.

Digitized by Google

Die schicklichste Form des Goldes zum innerlichen Gebrauche ist nun die, in welcher es auflöslich ist und daher vom Organismus leicht aufgenommen wird. Das einzige Auflösungsmittel des Goldes ist aber das Chlor, und das Königswasser, welches durch Vermischen der Salzsäure mit Salpetersäure gebildet wird, wirkt nur, weil Chlor frei wird (vergl. Acidum nitricum). Die Auflösung, welche nach der hier mitgetheilten Vorschrift erhalten wird, ist also flüssiges Chlorgold mit noch unzersetzten Säuren gemischt, die durch Verdampfen abgeschieden werden. Das trockne Chlorgold zieht aber sehr bald Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliesst. Um diesem Uebelstande zu begegnen, versetzt man die Goldauflösung, von welcher man durch Filtriren das während der Auflösung ausgeschiedene Chlorsilber scheidet, mit Chlornatrium (Kochsalz) in dem hier angegebenen Verhältnisse, löst dieses letztere auf und raucht nun Alles zur Trockne ab. Das gelbe Pulver ist ein Doppelsalz aus Chlorgold und Chlornatrium, welches sich trocken erhält, und auf diese Weise bereitet eine stets gleiche Mischung hat.

Aurum. *Gold.*

Zum pharmaceutischen Gebrauche kann das Gold von den holländischen Ducaten als hinreichend rein angewandt werden.

Aurum foliatum. *Blattgold.*

Das in die dünnsten Blättchen gebrachte Gold
Es sei frei von Kupfer.

Das Gold ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Es wird nur in kleinen Quantitäten angetroffen, aber man hat es in den meisten Ländern gefunden, obgleich es eigentlich in den wärmern Zonen der Erdkugel am häufigsten vorkommt. Es kommt immer gediegen vor, theils ziemlich rein, theils mit Schwefel- und Arsenmetallen gemischt. In der grössten Menge und mit der geringsten Mühe erhält man das Gold im südlichen Amerika und bei dem Ural'schen Gebirge in Sibirien, wo man es gewöhnlich in grössern und kleinern Körnern antrifft, mit Gries, Sand und Erde gemengt, oder mit dem Sande in die Flüsse geführt. Die vornehmste europäische Goldgrube findet man in Ungarn.

Man trennt das Gold von den Erzen durch Quecksilber auf die bei Argentum angegebene Weise. Die eigenthümliche gelbe Farbe und die äussern Charaktere des Goldes sind allgemein bekannt. Es verändert seinen Glanz nicht in der Luft oder im Feuer. Es hat die Eigenschaft, das Licht aquamarinfarben zu brechen. In seinem reinsten Zustande ist es beinahe eben so weich wie Blei und ist von allen Metallen das geschmeidigste. Die Dehnbarkeit des Goldes hat beinahe keine Grenzen. Ein Gran Gold kann zu einem 500 Fuss langen Drahte ausgezogen werden, und man schlägt das Gold zu Blättern aus, die nicht mehr als $\frac{1}{200000}$ Zoll an Dicke haben. Seine Ausdehnung geht noch weiter, wenn man einen Silbercylinder mit Gold überzieht und dieser nun zum feinen Drahte ausgezogen wird. Reaumur brachte es auf diese Weise dahin, dass das Goldblättchen hier ein Zwölfmillionentheil eines Zolles ausmachte. Das Gold schmilzt schwerer als Silber und Kupfer und fordert ungefähr + 705° C. = 564° R. Thermometergrade, um in Fluss zu kommen. Es leuchtet dann mit einer meergrünen Farbe, die beim Erkalten des Goldes wieder gelb wird. Es ist wenig

Digitized by Google

flüchtig, wenn es aber im Focus eines starken Brennglases geschmolzen wird, so verdunstet es, und wenn man eine silberne Scheibe einige Zoll darüber hält, so wird sie von den Dämpfen vergoldet. Lässt man eine grössere Masse Gold sich langsam abkühlen, so schiesst das zuerst erstarrte in kurzen vierseitigen Pyramiden an. Spec. Gew. zwischen 19,4 und 19,65.

Das Gold hat von allen Metallen die schwächste Verwandschaft zum Sauerstoffe. Für sich wird es bei keiner Temperatur der Luft oxydirt. Wir kennen bis jetzt mit Sicherheit nur zwei Oxydationsstufen, das Oxydul und das Oxyd. Ersteres besteht aus 96,13 Gold und 3,87 Sauerstoff und ist $\dot{A}u = 2586{,}026$.

Das Goldoxyd $\dddot{A}u = 2786{,}026$, aus 89,22 Gold und 10,78 Sauerstoff bestehend, hat sehr wenige Eigenschaften einer Salzbase, vielmehr nähert es sich den Metallsäuren, denn es hat in hohem Grade die Eigenschaft, sich mit den Alkalien zu eigenen, beinahe farblosen Salzen zu verbinden. Will man daher Goldchlorid mit einem Alkali niederschlagen, so muss man weniger hinzusetzen, als zur Sättigung des Chlors nöthig ist. Die Verbindung des Goldoxyds mit dem Ammoniak (das goldsaure Ammoniak) ist unter dem Namen Knallgold, *Aurum fulminans*, bekannt.

Das eigentliche Auflösungsmittel des Goldes ist das Chlor sowohl als Gas als in flüssiger Form in dem sogenannten Königswasser, und es giebt damit zwei Verbindungen, das Goldchlorür und das Goldchlorid. Aus diesen ausflöslichen Verbindungen können das Goldoxydul und Goldoxyd dargestellt und auch auf andere Säuren übertragen werden. So ist der sogenannte CASSIUS's Goldpurpur, *Purpura mineralis*, wie aus FIGUIER's Untersuchungen hervorgeht, neutrales zinnsaures Goldoxydul, $A^2O + {}_3SnO^2 + {}_4HO$.

Von den Legirungen des Goldes ist besonders die mit Kupfer zu beachten. Diese Legirung ist geschmeidig. Das zu gewöhnlichen Zierrathen verarbeitete Gold, welches 23,6 Proc. Kupfer enthält, läuft während des Gebrauchs nicht selten dunkel an und sieht schmuzig aus, welches von der Oxydation des Kupfers herrührt. Wenn man es dann mit etwas kaustischem Ammoniak wäscht, so bekommt es die Goldfarbe wieder. Die Juweliere bedienen sich, um den Bijouterien aus geringem Golde die schönere gelbe Farbe zu geben, die das feine Gold zeigt, wenn es nicht polirt ist, einer Zusammensetzung, die unter dem Namen Farbe bekannt ist und aus etwa 50 Salpeter, 25 Alaun und 35 Kochsalz besteht. CASASECA fand ein anderes hierzu bestimmtes Pulver in 20 Th. zusammengesetzt aus 2,135 weissem Arsenik, 4,190 Alaun, 13,560 Kochsalz, 0,115 Eisenoxyd und Thonerde.

Die Weichheit des Goldes macht, dass es in reinem Zustande nicht zu Münzen und zur Goldarbeit angewendet werden kann, sondern man versetzt es, um denselben eine grössere Festigkeit zu geben, entweder mit Silber oder mit Kupfer, oder mit einer Mischung von beiden. Wenn verarbeitetes Gold $^3/_{24}$ Silber oder Kupfer enthält, sagt man, dass es 21 Karat Gold halte.

Das Gold wird auf dem Probirsteine mit sogenannten Probirnadeln, wie beim Silber angegeben worden ist, geprüft.

Das Blattgold wird noch bisweilen zum Vergolden der Pillen gebraucht. In neuern Zeiten ist das Gold von CHRETIEN, einem französischen Arzte, im metallischen, aber höchst fein zertheilten Zustande sowohl innerlich als äusserlich gegen Syphilis empfohlen worden. Die beste Methode, das Gold zum unfühlbarsten Pulver zu zertheilen, ist die, dass man eine Goldsolution durch Eisenvitriol fällt, den Niederschlag sorgfältig sammelt, aussüsst und trocknet. In beiden Formen muss das Gold frei von Kupfer sein, worauf man dasselbe dadurch

Digitized by Google

prüft, dass man es einige Zeit in Aetzammoniakflüssigkeit liegen lässt, welche bei Kupfergehalt davon blau gefärbt wird.

* Baccae Alkekengi. *Judenkirschen.*

(Physalis Alkekengi L. *Gemeine Schlute, Judenkirsche, Mönchskirsche, Winterkirsche, rother Nachtschatten.*)

Abbild. HAYNE. VI. 4.
Syst. sexual. Cl. V. Ord. 1. *Pentandria Monogynia.*
Ord. natural. *Solaneae.*

Eine 1 bis 2 Fuss hohe Pflanze, die in mehreren Gegenden Deutschlands, sowie auch in Italien und Japan, an sandigen und steinigen Orten, in Weinbergen, an Zäunen und in Wäldern wächst.

Die Wurzel senkrecht, gegliedert, sprossend; die Stengel aufrecht, meist einfach, stielrund, gestreift, unten kahl, oben weichhaarig. Die Blätter gestielt, eirund, an der Basis fast keilförmig, an dem Blattstiele herablaufend, zugespitzt, spitzig, ganzrandig, mehr oder weniger ausgeschweift. Die Blumen einzeln, gestielt, blattachselständig; Kelch fünftheilig; Blumenkrone radförmig; Staubbeutel zusammengeneigt. Die Fruchthülle eine kugelrunde, genabelte, scharlachrothe, zweifächrige Beere, umgeben von dem stark aufgeblasenen, rundlich-fünfseitigen, zugespitzten, geschlossenen, vom Safrangelben bis ins Scharlachrothe übergehenden Kelche.

Die Beeren, von DIOSCORIDES unter dem Namen *Halikakabi* aufgeführt, die Judenkirschen, haben einen säuerlich-süssen Geschmack, und werden für ein harntreibendes Mittel gehalten. Beim Abpflücken dürfen sie nicht mit dem Kelche in Berührung kommen, weil die innere Fläche des Kelches mit einem äusserst bittern Pulver bedeckt ist, wodurch sie dann selbst bitter werden.

* Baccae Berberidis. *Berberizenbeeren.*

(Berberis vulgaris LINN. *Ein Strauchgewächs Deutschlands.*)

Die frischen, länglichen, scharlachfarbenen, glänzenden, fleischigen, sehr sauren Beeren, mit 2—3 Samen.

Berberis vulgaris LINN. *Gemeine Berberize, Sauerdorn, Beisselbeere, Papselbeere.*
Abbild. HAYNE I. 44. Pl. med. 368. G. u. v. SCHL. 23.
Syst. sexual. Cl. VI. Ord. 1. Hexandria Monogynia.
Ord. natural. Berberideae.

Dieser Strauch wächst fast in jedem Klima, durch ganz Europa, mit Ausnahme des Nordens, bis nach Kleinasien hin; man findet ihn häufig an Hecken und Zäunen, auch wird er in Gärten gezogen.

Die Wurzel ist holzig, gelblich, kriechend und ästig. Die Stengel, welche eine Höhe von 6—8, zuweilen auch von 10—12 Fuss erreichen, sind aufrecht, die Aeste abwechselnd, eckig und mit einer dünnen, glatten, aschgrauen Rinde bedeckt. Das Holz ist von gelber Farbe. An dem Grunde jeder Knospe und jedes Astes befinden sich zuweilen einer, gewöhnlich drei sehr feine, gerade, ungleich grosse, sehr spitzige Stacheln, die nichts anderes als fehlgeschlagene Blätter sind. Die Blätter sind büschelförmig, auf kurzen Aestchen zusammen-

Digitized by Google

gedrängt, in den Winkeln der zu Stacheln verwandelten Blätter, verkehrt eiförmig, kurz gestielt, stumpf, gewimpert, gezähnt, auf beiden Seiten glatt und oben graugrün, unten aber matt, wie bestäubt. Die Blüthen sind gelb, von einem angenehmen Geruche, und bilden an der Spitze der kurzen Zweige zwischen den Blättern seitwärts hängende, einfache längliche Trauben. Jede Blüthe ist mit einem besondern Stiele und einem kleinen schuppenartigen Deckblatte versehen. Der Kelch ist grüngelblich, abfallend und besteht aus sechs eiförmigen Blättchen. Die Blumenkrone besteht aus sechs eiförmigen, vertieften, aufrecht-abstehenden Blumenblättern, welche kaum länger sind als der Kelch, und am Grunde zwei rundliche, gefärbte Honigdrüsen haben. Die sechs Staubfäden sind etwas kürzer als die Blumenblätter, im Blumenboden eingefügt, und besitzen eine grosse Reizbarkeit, so dass sich bei geringer Berührung die Staubbeutel, deren zwei an jedem Faden befindlich sind, mit Heftigkeit an die Narbe legen und den Blumenstaub fahren lassen. Der Fruchtknoten ist länglich, fast walzenförmig, und endigt in eine dicke, scheibenförmige Narbe. Die Frucht ist eine rothe, stumpfe, einfächrige, anfangs grüne, zur Zeit der Reife rothe, oben mit einem schwarzen Punkte versehene Beere, welche 2—3 längliche, stumpfe Samen enthält.

Die Berberize blüht im Mai und Juni, die Früchte reifen im September und October.

Das Fleisch der officinellen Beere besitzt einen angenehm sauren, etwas zusammenziehenden Geschmack und färbt den Speichel roth. Durchs Ausziehen der zerquetschten Beeren wird der Saft gewonnen, der zu erfrischenden Getränken dient. Soll dieser aufbewahrt werden, so muss man ihn erst durch ruhiges Stehenlassen ganz klar und hell werden lassen, dann behutsam abgiessen, aufkochen, durchseihen und auf gläserne Bouteillen füllen, die fest verstopft und umgelegt werden. Dieser Saft, der zur Bereitung des Berberizensyrups gebraucht wird, enthält fast keine Citronensäure, dagegen viel Aepfelsäure.

Von dieser Pflanze sind ehedem Wurzel, Rinde und Samen in Gebrauch gewesen.

Ueber die Wurzel und den in derselben enthaltenen, der Benutzung werthen, gelben Farbestoff findet man eine lesenswerthe Abhandlung von Brandes im XI. Bande des Archivs des Apothekervereins im nördlichen Deutschland. Später ist dieser Gegenstand von Buchner und Herberger, und dann von Buchner, Vater und Sohn, wieder aufgenommen worden (Buchn. Repert. XXXVI. 1830. S. 1 und II. 1835. S. 1). 5 Gr. enthalten nach der erstern Analyse: Wachs 0,02; Fettmaterie 0,03; Harz 0,70; äpfels. Kali und Kalk 0,06; phosphors. und äpfels. Kalk 0,11; Halbharz 0,32; Berberin 0,88; Gummi 1,07; Stärkemehl Spuren; Faserstoff 1,56; Asche (phosphors. und kohlens. Kalk, Chlorkalium, Eisenoxyd Spuren) 0,13; Feuchtigkeit und ätherisches Oel 1,10; Verlust 0,02. Das Berberin ist der hauptsächlichste Bestandtheil. Um dasselbe darzustellen, übergiesst man die zerschnittene Wurzelrinde mit kochendem Wasser, digerirt einige Stunden, giesst ab, und wiederholt dies 2—3 Mal; der Rückstand wird ausgepresst, die vereinigten Auszüge filtrirt, und zu dünner Extractconsistenz abgedampft. Man zieht dieses mit Alkohol von 82 Proc. aus, filtrirt die Tincturen, destillirt den Weingeist grösstentheils ab, und stellt den Rückstand in einer flachen Schale an einem kühlen Orte ruhig hin. Nach 24 Stunden haben sich feine gelbe federartige Krystallchen gebildet, welche man zwischen feiner Leinwand abpresst und mit kaltem Wasser abwäscht. Um dieses noch unreine Berberin von dem anhängenden Extractivstoffe zu befreien, löst man es in heissem Wasser, behandelt das beim Erkalten der heissen Auflösung ausgeschiedene Berberin einigemal mit kochendem Alkohol, filtrirt heiss, und erhält beim Erkalten der etwas

Digitized by Google

concentrirten Lösung völlig reines Berberin, welches man mit kaltem Alkohol abwäscht, und bei gelinder Wärme trocknet. Auch aus der Mutterlauge lässt sich durch Concentriren noch Berberin gewinnen. Aus 4½ Pfd. frischer Wurzelrinde wurden 9 Drachmen reines Berberin erhalten.

Dasselbe ist ein lockeres, aus feinen, seidenglänzenden Nadeln bestehendes, lebhaft hellgelbes Pulver, geruchlos, von lange anhaltendem, starkem und rein bitterm Geschmacke. In kaltem Wasser wenig, in heissem in jedem Verhältnisse löslich, eben so in Alkohol; aus den heissen Lösungen beim Erkalten krystallinisch ausscheidend; in Aether unlöslich. Gegen Reagenspapiere indifferent. Die Säuren wirken theils zerstörend, theils (die Pflanzensäuren) auflösend, ohne das Berberin zu verändern. Auch die Alkalien und mehrere Erden gehen wirkliche Verbindungen ein, aus welchen Säuren das Berberin unverändert ausfällen. Seine Zusammensetzung ist: $C^{38}H^{36}N^{2}O^{12}$.

Fleitmann (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1846. LIX. 160.) hat bei einer spätern Untersuchung des Berberins von obigen Angaben abweichende Resultate erhalten. Das zu derselben verwendete Berberin war in Buchner's Laboratorium selbstbereitetes, zeigte sich aber salzsäurehaltig; wahrscheinlich war dasselbe aus einer alkalischen Auflösung durch Salzsäure gefällt worden. Um nun reines Berberin darzustellen, wurde die salzsaure Verbindung durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, unter Verflüchtigung der Salzsäure, in krystallisirtes schwefelsaures Berberin verwandelt, und aus der Auflösung dieser letztern Verbindung durch Barytwasser die Schwefelsäure entfernt, der überschüssig zugesetzte Baryt durch Kohlensäuregas ausgefällt, die abfiltrirte Lösung zur Trockne abgedampft, der Rückstand in gewöhnlichem Alkohol aufgelöst, aus der concentrirten geistigen Lösung durch Aether das Berberin niedergeschlagen, und zur weitern Reinigung aus Wasser umkrystallisirt.

Das auf diese Weise gewonnene Berberin bestand aus feinen gelben Nadeln, und verlor, über Schwefelsäure getrocknet, bei 100° C. im Wasserbade an 19 Proc. Wasser, wobei es seine gelbe Farbe in eine rothbraune verwandelte. Bis zu 120° C. = 96° R. erhitzt schmilzt das Berberin zu einer harzigen Masse zusammen, ohne dabei eine wägbare Menge an Gewicht zu verlieren. Mit Salzsäure oder Schwefelsäure zusammengebracht nimmt die Lösung des Berberins sogleich eine hellere Farbe an, und setzt nach einiger Zeit eine Menge des entsprechenden Salzes ab, wenn die Lösung nicht zu verdünnt war. Die Reaction des Berberins schien, so weit es sich bei der intensiv gelbfärbenden Eigenschaft desselben ermitteln liess, eine ganz neutrale zu sein. Gegen Alkalien und alkalische Erden verhält sich das Berberin indifferent, insofern es keine Verbindung mit denselben eingeht. Bei Erhitzung mit sehr concentrirter Kalilösung wird es jedoch, wie die meisten organischen Körper, zersetzt. Bei starker Erhitzung entwickelt das Berberin gelbe Dämpfe eines eigenthümlich riechenden festen Körpers, der sich mit den übrigen Zersetzungsproducten zu öligen Tropfen condensirt. Mit den meisten anorganischen Säuren geht das Berberin neutrale, mehr oder weniger schwerlösliche Verbindungen ein, selbst mit der Chromsäure, was für die Beständigkeit des Berberins spricht. Mit den löslichen Chlorverbindungen der meisten schweren Metalle geht das Berberin mehr oder weniger schwerlösliche Doppelverbindungen ein. Durch Elementaranalyse wurde als Zusammensetzung des bei + 100° C. getrockneten Berberins gefunden: $C^{42}H^{20}NO^{11}$ $= C^{42}H^{18}NO^{9} + {}_{2}\dot{H}$ = 4677; Kohlenstoff 67,35; Wasserstoff 5,35; Stickstoff 3,78; Sauerstoff 23,52. In seinen Verbindungen werden die 2 Aeq. Wasser ausgeschieden. Das lufttrockne Berberin enthält noch 10 Aeq. oder 19,26 Proc. Wasser. Wenn nach dieser Untersuchung das Berberin den Pflanzenbasen bei-

Digitized by Google

gezählt werden muss, so werden wir es auch, denselben analog, bezeichnen als $NH^3 + C^{42}H^{15}O^9$.

* Baccae Jujubae. *Brustbeeren.*

Zizyphus vulgaris LAM. *Gemeiner Judendorn.*
Synon. Rhamnus Zizyphus LINN. Zizyphus Jujuba MILLER.
Abbild. PLENCK 142. HAYNE X. 43. Pl. med. 362.
Syst. sexual. Cl. V. Ord. 1. Pentandria Monogynia.
Ord. natural. Rhamni JUSS. gen. Rhamneae R. Br.

Das Vaterland dieser Pflanze ist Syrien; sie ist unter Kaiser Augustus nach Europa eingewandert.

Ein 15—20 Fuss hoher, ästiger Strauch mit hin und her gebogenen (*flexuosi*), Aesten, mit brauner Rinde bedeckt, und mit abwechselnden, länglich ei-lanzettförmigen, stumpfen, am Rande gesägten, 3nervigen, glatten, oben glänzenden, unten matten Blättern; an den ältern Zweigen nebenblattartige Dornen, gepaart, einer aufrecht, der andere zurückgekrümmt. Kleine Blumen einzeln in den Blattwinkeln, mit den Abschnitten des 5spaltigen offnen Kelches alterniren 5 concave Blumenblätter; auf dem Fruchtboden eine 5eckige Nektarscheibe. Frucht: eine eiförmige, rothe, fleischige Steinfrucht, von der Grösse einer Pflaume, mit einer zweifächrigen, harten, länglichen und mit vertieften Furchen bezeichneten Nuss, in welcher sich nur ein Same findet, da der andere fehlschlägt. Diese Früchte waren sonst unter dem Namen Brustbeeren, Judenkirschen, gebräuchlich. Sie haben einen süss dattelartigen Geschmack.

Von diesen grossen Brustbeeren, die auch die Namen spanische oder französische führen, sind die sogenannten italienischen etwas verschieden, die nach TH. MARTIUS von *Zizyphus Lotus* LAM. abstammen, ebenfalls roth, von der Grösse einer kleinen Olive, mehr länglich als rund, mehr lederartig und von weniger angenehmem Geschmacke sind.

Baccae Juniperi. *Wachholderbeeren.*

(Juniperus communis L. Coniferae.)

Die reifen, schwarzen, kugelrunden, an der Spitze mit drei Hervorragungen (Rückständen von den Bracteen) gezeichneten unächten Beerenfrüchte, mit einem saftlosen Marke, welches ungefähr drei Nüsse einschliesst, vollgefüllt, von einem süsslichen Geschmacke und gewürzhaftem Geruche. Ein im nördlichen Europa häufiger Baum oder Strauch.

Juniperus communis LINN. *Gemeiner Wachholder.*
Abbild. PLENCK 749. Pl. med. 86.
Syst. sexual. Cl. XXII. Ord. 12. Dioecia Monadelphia.
Ord. natural. Coniferae. Trib. Cupressineae RICH.

Der gemeine Wachholder, ein mittelmässiger ausgebreiteter Strauch von 3—6 Fuss Höhe, welcher aber durch Cultur in unsern Gärten und in wärmeren Ländern zu einem Baume von 15—20 Fuss Höhe wird und eine Dicke von ½—1 Fuss erreicht, wächst fast durch ganz Deutschland, im nördlichen Europa, allenthalben an sandigen Stellen, in bergigen Wäldern, auf Bergen, Hügeln und Triften.

Digitized by Google

Der Stamm meist unförmlich und gekrümmt. Die Aeste zahlreich und unregelmässig. Die Rinde uneben und von braunröthlicher Farbe; das Holz hart, von angenehmem Geruche. Die jungen Zweige dünn, hängend, fast dreieckig und mit erhabenen Streifen versehen, welche sich von einem Blatte zum andern erstrecken. Die Blätter linienförmig, sehr spitz, stechend, 6—8 Linien lang, oben vertieft, glatt, unten blaugrün, halbwirtelig zu 3 beisammen stehend, immergrün. Die Blüthen zhäusig, in einzelnen achselständigen Kätzchen. Die sogenannte Beere (eine Zapfenbeere, *Galbulus*) bildet sich dadurch, dass die Schuppen des weiblichen Zapfens, von denen nur die obern Ovarien enthalten, fleischig werden und zu einer beerenartigen, 2—3samigen, erbsengrossen, schwarzbläulichen Frucht verwachsen.

Die Blüthezeit ist April und Mai; die Früchte reifen im Herbste des folgenden Jahres. Die glänzenden Beeren, Kaddigbeeren, enthalten im frischen Zustande inwendig ein gelblichröthliches Fleisch, das in den getrockneten Beeren eine leichte schwammige Masse von gelblicher Farbe bildet und drei steinharte Samenkörner enthält. Sie haben einen harzigen, süsslich-bittern Geschmack und starken balsamischen Geruch, der sich auch beim Verbrennen derselben auf Kohlen verbreitet, daher sie nicht nur als Räucherungsmittel gegen Krankheiten der Haut, sondern auch zum Wohlgeruche benutzt werden.

Verwerflich sind die blassen, beim Trocknen stark zusammengeschrumpften Beeren, die nicht ihre gehörige Reife erlangt haben. Auch sind die Beeren leicht dem Schimmeln unterworfen.

Das vorzüglich Wirksame der Beeren liegt in ihrem ätherischen Oele, welches durch Destillation mit Wasser aus ihnen gewonnen werden kann. Die Ausbeute wird verschieden angegeben; nach Einigen sollen 10 Pfund 1—2 Loth geben; Hagen erhielt aus 10 Pfunden nur 2½ Loth Oel. Tremlich erhielt aus 100 Pfund Beeren 100 Quentchen Oel. Dieses Oel ist in eigenen Bläschen, zehn an der Zahl, die unmittelbar auf dem Kerne liegen, enthalten; bei älteren Beeren, wo das Oel verharzt ist, sind diese Bläschen leicht zu erkennen.

Werden die ganzen Beeren mit heissem Wasser übergossen, so ist der Aufguss durchsichtig, blassroth, von süsslichem, balsamischem, etwas bitterlichem Geschmacke. Der Aufguss der gequetschten Beeren ist trübe, schmutzig-gelb, und schmeckt noch süsser und aromatischer als der erste. An wässrigem Extracte erhält man aus 1 Unze 3 Quentchen. Die geistige Tinctur hat eine Goldfarbe, den eigenthümlichen Wachholdergeruch und einen scharf bitterlichen aromatischen Geschmack. Nach dem Abrauchen hinterlässt sie eine zweifache Substanz, nämlich eine gelbe, halbflüssige, süsse, ölige, und eine zähe, braungrünliche, harzige, an den Zähnen und dem Gaumen stark anhängende, von einem harzigen, nur wenig aromatischen Geschmacke.

Nach einer Untersuchung von Trommsdorff (Taschenb. 1822, S. 43) enthalten 1000 Th. Wachholderbeeren: Wasser 429; ätherisches Oel 10; Wachs 10; Harz 100; Zucker, verbunden mit essigsaurem und äpfelsaurem Kalke, 338; Schleim oder Gummi mit Pflanzensalzen verbunden 70; Holzfaser 350. S. = 1037. Der Ueberschuss 0,037 rührte von zurückgehaltener Feuchtigkeit bei den einzelnen Substanzen her.

Das Wachholderöl war völlig wasserhell, von dem durchdringenden Geruche der Beeren, von scharfem, gewürzhaftem, etwas harzigem Geschmacke und von 0,853 spec. Schwere. Das Wachholderwachs wurde erhalten durch Auskochen der Beeren mit Weingeist. Aus der heiss filtrirten Tinctur schied sich beim Erkalten das Wachs als eine graue, spröde, pulverisirbare Substanz aus, die in siedendem Wasser zu einem Oele mit Wachsgeruch schmolz. In erhitztem Weingeiste löst es sich reichlich auf, scheidet aber beim Erkalten vollstän-

Digitized by Google

dig wieder aus; es löst sich nicht in kaltem, aber in heissem Aether auf, die Auflösung trübt sich beim Erkalten. In erwärmten flüchtigen und fetten Oelen löst es sich leicht auf, ohne dass diese Lösung beim Erkalten sich trübt. Von ätzender Kalilauge wird es selbst bei längerem Kochen nicht aufgelöst. Durch längeres Kochen mit Salpetersäure wird es in eine harzähnliche Substanz verwandelt. Bei der trocknen Destillation und beim Verbrennen verhält sich dieses Wachs wie anderes.

Das Wachholderharz ist schmuziggrün, an den Kanten durchscheinend, spröde, lässt sich leicht in ein graugrünes Pulver verwandeln. Es riecht schwach nach Wachholderbeeren, ist geschmacklos. In der Wärme erweicht es sich und schmilzt dann. In Weingeist, Aether, Terpenthin-, Citronen- und Rosmarinöl ist es mit grünlicher Färbung leicht löslich, wenig in kaltem, besser in erhitztem Mandel- und Mohnöle. Diese Lösungen besitzen einen eigenthümlichen kratzenden Geschmack. In kochender Kalilauge wird es härter und fester, ohne sich zu lösen oder eine Seife zu bilden. In wässrigem Ammoniak löst es sich schon in der Kälte, die hellgrüne Auflösung giebt mit Säuren einen weisslichen Niederschlag. Durch erhitzte Salpetersäure wird es sehr langsam zersetzt und in künstliches Bitter verwandelt. Im Vitriolöle löst es sich schnell auf; die dunkelrothe Auflösung wird durch Wasser getrübt und fällt Thierleim. Bei der trocknen Destillation liefert es brennbares Gas, säuerliches Wasser, brenzliches Oel und aufgeblähte Kohle, deren Asche phosphorsaurer Kalk ist. Ein krystallisirbares Harz giebt NICOLET (Ph. Centralbl. 1834. S. 405) an erhalten zu haben.

Ein Hauptbestandtheil der Beeren ist der Wachholderzucker, wodurch sie der geistigen Gährung fähig werden. Er ist dem krümlichen Zucker ähnlich, krystallisirt sehr schwer, oder giebt vielmehr nur eine undeutliche Gerinnung, ist sehr zerfliesslich, besitzt noch weniger Süssigkeit als der Stärkezucker, ist unlöslich in Aether, löslich in starkem, siedendem Weingeiste, fällt aber beim Erkalten wieder daraus nieder. Er hat die Farbe des Honigs, ist nie trocken und weiss darzustellen, und geht, mit Hefen versetzt, in die geistige Gährung. Ausser der Süssigkeit besitzt er noch einen eigenthümlichen gewürzhaften, etwas scharfen Geschmack. Die unreifen grünen Wachholderbeeren enthalten eine bedeutende Menge Stärkemehl, welches aber bei der völligen Reife ganz verschwunden, indem es in Zucker und Gummi umgebildet ist.

Nach ASCHOFF (Archiv d. Pharm. 1844. XL. 272.) enthalten die Wachholder beeren Ameisensäure, die sich durch ihre reducirende Eigenschaft zu erkennen giebt. Die Beeren wurden mit Wasser, dem etwas Kreide zugesetzt war, ausgezogen, der sehr verdünnte Aufguss colirt, mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, die davon abfiltrirte Flüssigkeit bis zur dünnen Syrupsdicke abgedampft, hierauf mit Alkohol vermischt, und der nun erhaltene Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen, und endlich mit Phosphorsäure der Destillation unterworfen. Das Destillat zeigte die Eigenschaften der Ameisensäure. In reichlicherer Menge lässt sich diese Säure aus altem Wachholderbeeröle abscheiden. Das frische Oel ist neutral.

Die hier beobachtete Bildung der Ameisensäure ist analog derselben Säurebildung aus dem Terpenthinöle durch Oxydation, und in den Fichten- und Kiefernnadeln, aus welchen die Ameisen ihre Haufen errichten; jene Nadeln enthalten nämlich Terpenthinöl. (Vergl. *Terebinthina*.)

Die Kaddigbeeren werden im wässrigen Aufgusse verordnet, und zur Bereitung des ätherischen Oels und des eingedickten Saftes angewendet.

Digitized by Google

Baccae Myrtillorum. *Heidelbeeren. Blaubeeren. Bickbeeren.*

Vaccinium Myrtillus Linn. *Gemeine Heidelbeere.*
Abbild. Plenck 298. Hayne II. 7. Pl. med. 219.
Syst. sexual. Cl. VIII. Ord. 1. Octandria Monogynia.
Ord. natural. Ericae Juss. gen. Vaccinieae DeC.

Der kleine gemeine Heidelbeerstrauch, eine perennirende Pflanze, wächst in den bergigen, schattigen, trocknen Waldungen, Gehölzen und Heiden Deutschlands, Frankreichs und Englands, sowie auch noch in mehreren andern Ländern des nördlichen Europa's sehr häufig.

Die Wurzel ist holzig, hart, dünn, faserig, und pflanzt sich gewöhnlich ziemlich weit unter der Erde kriechend fort. Der strauchartige, eckige Stengel theilt sich fast von seiner Basis an in Aeste, welche glatt, dünn, biegsam, sehr winklig, mit hellgrüner Rinde, die ältern rothgrau, bedeckt sind und eine Höhe von 8—12 Zoll erreichen. Die glatten, kurzgestielten, abwechselnden, eirundlanzettförmigen, an ihren Rändern gesägten, steifen, grünen, unten etwas nervigen Blätter fallen im Winter ab, werden aber vorher hochroth. Die kleinen, gestielten Blumen hängen einzeln in den Blattwinkeln, sind bauchig und von weisser und röthlicher Farbe. Der kleine einblättrige Kelch steht über dem Fruchtknoten und ist mit vier Zähnchen gekrönt; die Blumenkrone einblättrig, glockenförmig, an der Mündung zusammengezogen, gewöhnlich 4spaltig, mit zurückgerollten Lappen. Die Frucht, eine kugelrunde, schwarze, blaugrau bereifte Beere, von der Grösse einer Erbse, an dem abgestutzten Ende mit dem Kelchsaume gekrönt. Sie ist fleischig, saftig, das Fleisch violett gefärbt; jedes der 5 Fächer, die sie enthält, umschliesst 8—10 sehr kleine Samen.

Die Blüthezeit dieses kleinen Strauches ist Mai und Juni; die Früchte reifen im Juli. Diese besitzen einen schleimigen, säuerlich-süssen, etwas zusammenziehenden Geschmack, und werden sowohl frisch als Nahrungsmittel als auch getrocknet benutzt.

Sie enthalten eine ziemliche Menge Farbestoff, oder vielmehr farbigen Extractivstoff, denn der Saft wird durch Alkalien grün gefärbt und durch essigsaures Bleioxyd indigoblau niedergeschlagen, wobei die Flüssigkeit entfärbt wird; dieser farbige Extractivstoff wird von Wasser und von Weingeist aufgenommen. Ausserdem findet sich darin Schleimzucker, Citronen- und Aepfelsäure und wenig Ferment. Die Kerne sind ölig.

Stengel und Blätter sind von herbem, zusammenziehendem Geschmacke und werden in mehreren nördlichen Gegenden zum Gerben gebraucht.

Baccae Rubi Idaei. *Himbeeren.*
(Rubus Idaeus L. Rosaceae-Dryadeae.)

Rubus Idaeus Linn. *Gemeine Himbeere.*
Abbild. Plenck 407. Hayne III. 8. Pl. med. 344.
Syst. sexual. Cl. XII. Ord. 5. Icosandria Polygynia.
Ord. natural. Rosaceae-Dryadeae.

Der Himbeerstrauch findet sich durch ganz Deutschland und wächst überhaupt durch ganz Europa in steinigen, felsigen Gegenden, in grossen Wäldern, in Gebüschen, Hecken u. s. w. Seiner wohlschmeckenden Früchte wegen wird er häufig in Gärten gezogen, wo er sich durch Cultur veredeln und ohne Mühe

Digitized by Google

durch die stark wuchernden Wurzeln vermehren lässt. Diese Frucht, eine zusammengesetzte rothe Beere, mit kleinen weissen Haaren besetzt, besteht aus vielen, auf einem glatten konischen Fruchtboden befestigten, kleinen länglichen Samen, wovon jeder mit einem weichen saftigen Marke umgeben ist und die durch ihre Vereinigung die Beere bilden. Die Beeren reifen vom Juni bis September.

Zum Arzneigebrauche sind die Früchte der wildwachsenden den in Gärten gezogenen vorzuziehen. Sie enthalten nach einer Analyse von BLEY (Archiv d. Pharm. 1838. XIII. S. 248) eine sehr geringe Menge flüchtiges Oel, Aepfelsäure und Citronensäure, in dem Verhältnisse von 13 : 8; krystallisirbaren Zucker; rothen Farbestoff; Schleim und Faserstoff. Die Bestandtheile der Asche sind kohlens. und phosphors. Kali, Chlorkalium, kohlens. und phosphors. Kalk- und Talkerde, Kieselerde, Eisenoxyd.

Baccae Sambuci. *Fliederbeeren.*

(Sambucus nigra L. Sambucinae.)

Sambucus nigra LINN. *Der gemeine oder schwarze Flieder. Hollunder.*
Abbild. PLENCK 229. HAYNE IV. 16. Pl. med. 266. G. u. v. SCHL. 57.
Syst. sexual. Cl. V. Ord. 3. Pentandria Trigynia.
Ord. natural. Caprifoliaceae.

Der Hollunder wächst leicht in jedem Erdreiche, obschon er einen etwas feuchten Boden vorzieht. Er findet sich durch ganz Deutschland, überhaupt in den meisten Ländern Europa's, auch im nördlichen Asien. Das zierliche Laub desselben, sowie die artigen weissen, nicht unangenehm riechenden Blumen gewähren bei dem dunkeln Grün der Blätter einen schönen Anblick.

Der Hollunderbaum erhebt sich zu einer Höhe von 8—12 Fuss und darüber. Die Rinde desselben ist aschfarbig, das Holz weiss und zerbrechlich; in diesem befindet sich eine sehr vollkommene Markröhre. Die gegenüberstehenden, unpaarig gefiederten, tief grünen Blätter bestehen aus gleichfalls gegenüberstehenden, fast aufsitzenden, eiförmig zugespitzten, am Grunde etwas herzförmig ausgerandeten, am Rande gezähnten Blättchen. Die gelblichweissen, kleinen, zahlreichen Blumen stehen an den Enden der Zweige in Afterdolden auf einzelnen und ästigen Stielchen. Der Kelch ist einblättrig, bleibend, die Blumenkrone radförmig, ausgebreitet. Die Frucht ist eine rundliche, einfächrige, mehrkernige, schwärzliche Steinfrucht von der Grösse einer mittelmässigen Erbse, und von den Kelchzähnen gekrönt. Sie enthält 3 Steinchen oder kleine Kerne, schmeckt süsslich-säuerlich und ist mit einem schwarzröthlichen Safte erfüllt.

Der Fliederbaum blüht im Mai und Juni, zuweilen auch im Herbste zum zweiten Male. Die Früchte, Fliederbeeren, reifen im September.

Sowohl in Hinsicht auf Blätter als auf Beeren giebt es mehrere Abänderungen.

Die Fliederbeeren, welche ehemals im getrockneten Zustande unter dem Namen *Grana Actes* gebräuchlich waren, liefern frisch durch Auspressen einen süsslich-säuerlichen, schwarzröthlichen Saft, welcher, durch die Alkalien violett, durch die Säuren hochroth gefärbt, und durch essigsaures Bleioxyd, unter Entfärbung der Flüssigkeit, blau gefällt wird. Sie enthalten vorzüglich Aepfelsäure, und nur wenig Citronensäure, dabei viel Zucker, aber wenig Pflanzengallerte. Diese Bestandtheile gehen in das daraus bereitete Fliedermus über.

Digitized by Google

Baccae Spinae cervinae. *Kreuzdornbeeren.*

(Rhamnus catharticus Linn. Rhamneae.)

Die reifen, frischen, kugeligen Beeren, von der Grösse einer Erbse, schwarz, innen roth, glänzend, 2—4 eiförmige, fast dreieckige Samen enthaltend, von bitterlich scharfem Geschmacke. Ein in Deutschland häufiger Strauch; die Beeren im Monat October einzusammeln.

Rhamnus catharticus Linn. ***Gemeiner Wegdorn.***

Abbild. Plenck 140. Hayne V. 43. Pl. med. 360. G. u. v. Schl. 84.

Syst. sexual. Cl. V. Ord. 1. Pentandria Monogynia.

Ord. natural. Rhamneae.

Dieser dornige Strauch, der 8—10 Fuss hoch und darüber, zuweilen auch baumartig wird, wächst in Gebüschen, an Hecken und angebauten Orten.

Der Stengel ist strauchartig, gerade, ziemlich stark und ästig; die Rinde glatt, das Holz gelblich. Die entgegengesetzten Aeste sind rund, graubraun, etwas gefurcht und an der Spitze mit einem sehr harten Dorne versehen. Die schön grünen, glänzenden, glatten Blätter sind abwechselnd, gestielt, rundlich oder eiförmig, spitzig, scharf, fein gesägt und gerippt. Die Blumen sind klein, sehr oft ganz getrennten Geschlechts, von gelbgrüner Farbe und sitzen büschelweise auf kurzen Stielen zwischen Blättern. Blüht im Mai und Juni; die Früchte reifen im September.

Die Früchte sind runde, erbsengrosse, glänzende, schwarze, an der Spitze mit einer hervorstehenden Narbe bezeichnete Beeren; sie enthalten ein saftiges, dunkelgrünes, bei der Reife rothes Mark und 2—4 Samen. Sie besitzen einen unangenehmen, widrigen Geruch und bittern ekelhaften, etwas scharfen Geschmack.

Die Beeren des Faulbaumes (*Rhamnus Frangula* Linn. Hayne V. 44.), mit denen sie verwechselt werden könnten, enthalten nur zwei Samenkörner, die rund und etwas platt sind. Die Beeren des gemeinen Hartriegels (*Ligustrum vulgare* Linn. Hayne V. 26.) reifen erst im October und November, haben ein dunkelviolettes mehliges Mark und vier längliche Samen.

Vogel (Trommsd. J. XXI. 1. S. 244) hat die Kreuzdornbeeren untersucht und als Bestandtheile gefunden: Essigsäure; eine stickstoffhaltige Materie; grünen extractartigen, in Alkohol und Wasser leicht löslichen Farbestoff, der durch Säuren geröthet wird; Gummi; Zucker. Husemann (Pharm. Centralbl. 1838. S. 435) untersuchte den Saft der Kreuzbeeren und fand: Essigsäure; Gallapfelsäure; Kathartin; grünen Farbestoff; Pflanzenschleim; Zucker. Der grüne Farbestoff wurde durch Fällen des verdünnten Saftes mit neutralem essigsauren Bleioxyde und durch Zersetzung des Niederschlages mittelst Schwefelwasserstoffgas, das Kathartin aber, von röthlichgelber Farbe und sehr bitterm ekelhaften Geschmacke, aus der über dem Niederschlage bleibenden Flüssigkeit dadurch erhalten, dass sie bis zur Extractconsistenz abgedampft und mit Alkohol ausgezogen wird. Die wässrige Lösung des Kathartins wird durch basisch-essigsaures Bleioxyd grünlichgelb gefällt.

Der ausgepresste Saft der Kreuzdornbeeren, von grünschwärzlicher Farbe, wird zur Bereitung des Kreuzbeerensyrups (*Syrupus Spinae cervinae*) von purgirender Wirkung angewandt. Auch giebt er ein gutes Reagens ab, indem er von den Säuren geröthet, von den Alkalien grün gefärbt wird. Durch Vermischung des Saftes mit gepulvertem Alaun, kohlensaurem Kalke, Pottasche oder Magnesia wird das Saftgrün oder Blasengrün (*Succus viridis*) bereitet.

Digitized by Google

Balsamum Copaivae. *Copaivabalsam.*

(Verschiedene Arten von Copaifera. Leguminosae-Papilionaceae.)

Ein natürlicher klarer Balsam, von gelber oder bräunlichgelber Farbe, von der Consistenz eines dünneren oder dickeren fetten Oeles, von eigenthümlichem angenehmen Geruche, bitterlichem etwas scharfen Geschmacke, in Wasser gekocht ein zerreibliches Harz gebend.

Er sei ächt, weder mit Terpenthin noch mit einem fetten Oele verfälscht. Er wird aus dem südlichen Amerika, vorzüglich aus dem inneren und wärmeren Brasilien zugeführt.

Linné kannte nur eine Art der Gattung *Copaifera:*
Syst. sexual. Cl. X. Ord. 1. Decandria Monogynia.
Ord. natural. Leguminosae-Papilionaceae.

Er nannte dieselbe *C. officinalis*, und beschrieb sie als einen grossen, dichtbelaubten Baum von zierlicher Gestalt, der im südlichen Amerika, Brasilien, Cajenne, besonders in der Nähe von Tolu wild wächst, und der nach Jacquin mit *Myroxylon peruiferum* vermischt vorkommt. Sprengel gab drei, Decandolle fünf Arten an; Hayne aber, der die von Sellow aus Brasilien eingesendeten Gewächse durchsuchte, auch eine neue Art von Beyrich, andere von Martius und Hornemann erhielt, hat 16 Species aufgeführt und beschrieben (*Linnaea* I. 3. S. 448 und daraus in Geiger's Magazin, 1828. Juni. S. 155; auch Arzn. Gew. X. Taf. 12—23. G. u. v. Schl. 219—225.), nämlich *Copaifera Beyrichii; C. Martii; C. bijuga* (Willd.), eine Art, welche nach Hayne bereits Marcgrav und Piso im Jahre 1648 als die Mutterpflanze des Copaivabalsams bezeichnet haben, *C. multijuga* (Hayne); *C. nitida* (Mart.); *C. laxa; C. Langsdorffii* (Desfont.); *C. coriacea* (Mart.); *C. cordifolia; C. Sellowii; C. oblongifolia* (Mart.); *C. trapezifolia*; welche sämmtlich in Brasilien einheimisch sind; *C. guianensis* in Guiana; *C. Jacquini* (Desfont.) auf den Caraibischen Inseln, in Neu-Granada; *C. Jussieui*, in Peru? und *C. disperma*. Alle Arten geben mehr oder weniger Balsam, und den meisten giebt die in der Provinz Para vorkommende *C. multijuga*, welche von Hayne (Arzn. X. Anm. unter Nr. 19) folgendermassen definirt wird: mit gleichgefiederten Blättern, sechs- bis zehnpaarigen, etwas gekrümmten ungleichseitigen, in eine lange abgesetzte Spitze ausgehenden, durchsichtig punktirten Blättchen, von denen die untern eiförmig-länglich, die obern lanzettlich, auch ist auf Taf. 17. Fig. c. ein Blatt abgebildet. Die weissen Blüthen, aus einem einblättrigen, viertheiligen Kelche ohne Blumenkrone, 10 freien Staubfäden und einem zweieiligen Fruchtknoten bestehend, sitzen in zusammengesetzten Aehren in den Winkeln der Blätter, deren Länge sie erreichen. In den zusammengedrückten, schiefumgekehrt-eiförmigen, zweiklappigen Hülsen findet sich nur ein entwickelter Same. In der Provinz St. Paulo in Brasilien wird von den Einwohnern der Balsam von *C. Langsdorffii* und *C. Coriacea* als Heilmittel angewendet (v. Martius Reise in Brasilien, Bd. I. S. 285); es ist indessen nicht gewiss, ob dieser Balsam auch in den Handel kommt. Die kleineren Arten in dem Innern von Brasilien, namentlich in Bahia und Minas, geben, da dort sehr oft Jahre hindurch anhaltende Dürre eintritt, weniger Balsam, aber dieser ist harziger und schärfer. Die Gewinnung des Balsams geschieht auf die Weise, dass man tiefe Einschnitte in den Stamm macht, aus welchem dann der harzige Saft nach Verschiedenheit der Art des Gewächses und der Vegetationsstufe in meh-

Digitized by Google

rerer oder minderer Menge, sich ergiesst, so dass man oft in drei Stunden zwölf oder mehrere Pfund in untergesetzten Gefässen sammeln kann. Nach MARTIUS' Erfahrung wählt man dazu die Regenzeit oder die bald auf diese folgenden Tage, um den Balsam — wie auch schon MARCGRAV und PISO berichteten — beim Vollmonde ausfliessen zu lassen. Der Einschnitt wird, wenn er nicht von selbst verheilt, mit Wachs oder Thon verklebt, und so soll man dieses Verfahren bei völlig ausgewachsenen Bäumen in einem Jahre noch ein- bis zweimal wiederholen können.

Da nun der Copaivabalsam von verschiedenen Arten gesammelt (ähnlich wie der Terpenthin in Europa von mehreren Fichtenarten), und, wo nicht von allen, doch sehr wahrscheinlich von mehreren in den Handel gebracht wird, so sind die kleinen Abweichungen, welche der im Handel vorkommende Balsam zeigt, an Farbe, Consistenz, Geruch und Geschmack, diesem Umstande, keineswegs aber immer Verfälschungen zuzuschreiben, welche Meinung schon früher STOLTZE ausgesprochen hatte. Gewöhnlich unterscheidet man nur zwei Sorten, und zwar nach dem Vaterlande. Der Balsam, welcher aus Brasilien kommt und der officinelle ist, hat die Consistenz eines dünnen Zuckersaftes, ist blassgelb, vollkommen klar, von einem eigenthümlichen, nicht unangenehm aromatischen Geruche, und einem ölig-milden, schwach gewürzhaften, hintennach etwas scharfen und bitterlichen Geschmacke. Er hat ein spec. Gew. von 0,95, schwimmt also auf dem Wasser. Durch das Alter wird er zähe, dick, trübe, nimmt eine mehr bräunliche Farbe an, ist dann schwächer an Geruche und Geschmacke und sinkt im Wasser in kugeliger Gestalt zu Boden. Der auf den Antillen gewonnene schlechtere Balsam ist dick, goldgelb, undurchsichtig und weniger angenehm, ja mehr terpenthinartig von Geruche. Von diesem meint man, dass er durch Auskochen der Aeste erhalten werde, indessen scheint seine Verschiedenheit der Verschiedenheit des Gewächses, von dem er abstammt, und vielleicht auch des Wohnortes desselben zugeschrieben werden zu müssen. Bis jetzt kennt man nur *Copaifera Jacquini* als die auf den zu den Antillen gehörenden Inseln Martinique und Trinidad vorkommende Art; es scheint also dies die Mutterpflanze des antillischen Copaivabalsams zu sein.

Der dünnflüssigere Zustand des jetzt im Handel vorkommenden Copaivabalsams, der hauptsächlich aus Mexiko und Westindien importirt werden soll, hat seinen Grund in dem jungen, wenig verdickten Zustande des Balsams, und in dem dadurch bedingten grösseren Gehalte an ätherischem Oele, wodurch ohne Zweifel seine Wirksamkeit vermehrt wird; der Gehalt an ätherischem Oele kann zwischen 32 bis 54 Proc. variiren. So fand STÖCKHARDT 1845 in einem guten, dünnflüssigen Balsam nach gänzlicher Verflüchtigung des ätherischen Oels nur 42,0 und 43,5 Proc. zurückbleibendes, gelbes, brüchiges Harz, von dem GERBER früher aus einem alten dickflüssigen Balsam 64,78 Proc. erhalten hatte, und OBERDÖRFFER (Archiv d. Pharm. 1846. XLV. 172.) erhielt davon nicht mehr als 40 Proc.

SCHÖNBERG (Berl. Jahrb. 1806. S. 56) hat eine recht gute Arbeit über den Copaivabalsam geliefert; eine mehr befriedigende Analyse hat jedoch STOLTZE (Berl. Jahrb. XXVII. 2. 1826. S. 179) gegeben. Ein Tropfen dieses Balsams sinkt im Wasser nach der Höhe des Falles mehr oder weniger tief in Kugelgestalt nieder, erhebt sich aber schnell auf die Oberfläche und vertheilt sich auf derselben. Damit geschüttelt theilt er dem Wasser den Geschmack des Balsams in geringer Masse mit. Mit wasserfreiem Weingeiste ist er in allen Verhältnissen mischbar; ein Theil des Balsams mit zwei Theilen Weingeist giebt eine vollkommene Auflösung. Bei einer grössern Menge Weingeist opalisirt die Auflösung höchst gering, wird erst nach einiger Zeit klar, nachdem sich eine kaum merkbare Menge eines Niederschlages abgesetzt hat. Auch Weingeist von 90° löst

Digitized by Google

den Balsam leicht und vollkommen auf. Aether verhält sich eben so. Auch ätherische Oele nehmen ihn in allen Verhältnissen auf. Mit den fetten Oelen verbindet er sich gleichfalls in allen Verhältnissen, und diese werden dadurch in Weingeist in bestimmter Menge auflöslich, oder vielmehr der Weingeist wird von dem Balsam aufgelöst; durch mehr Weingeist aber werden sie abgeschieden. Zur Prüfung des Balsams auf beigemischte fette Oele mit Weingeist ist daher wenigstens die achtfache Menge Weingeist von 90° erforderlich, doch zeigt oft unverfälschter Balsam ganz dasselbe Verhalten, von einer in dem Balsam enthaltenen natürlichen fetten Substanz, nur beträgt dann die ausgeschiedene Masse sehr wenig. Dieses schon von Stoltze angegebene Verhalten zeigt sich auch bei vielen, nicht bei allen der jetzt im Handel vorkommenden Sorten dünnflüssigen Balsams. Bei der Lösung in absolutem Alkohol bleibt nämlich eine Trübung, ohne dass deshalb eine Fälschung anzunehmen ist. Diese Trübung unterscheidet sich aber von der, welche von fetten Oelen herrührt, leicht dadurch, dass die schwach milchicht getrübte Mischung sofort leichte Flocken abscheiden lässt, die anfangs nach oben schwimmen, später sich am Boden ablagern, immer aber nur in geringer Menge, und daselbst mehr und mehr erhärten. Gesammelt und mit Alkohol ausgewaschen geben sie nach dem Trocknen eine weisseliche, zerreibliche, harzige Substanz, die in Alkohol und Aether unlöslich ist, aber leicht und vollkommen von Petroleum aufgelöst wird, die in der Wärme leicht schmilzt, zu einer weissgelblichen Harzmasse erstarrt, stärker erhitzt sich entzündet, und mit lichter Flamme und ohne Rückstand verbrennt. Fettes Oel lagert sich als solches in der Ruhe am Boden ab, was jedoch nicht von dem im Weingeiste löslichen Ricinusöle gilt.

Verhalten des Balsams gegen Basen. Tröpfelt man unter beständigem Umschütteln eine wasserklare, reine Aetzkalilauge, die genau ⅕ Kalihydrat enthält, zum Copaivabalsam, so wird das Gemisch schon beim ersten Zusatze opalisirend, hellt sich nach Hinzufügung von mehr Aetzkalilauge und bei fortdauerndem Schütteln immer mehr und mehr auf, wird fast ganz hell, wenn das Verhältniss der Aetzlauge ein Viertel des Gewichtes des Copaivabalsams beträgt, und erhält bei ⅕, also dem vierten Theile des Ganzen, die völligste Klarheit, wobei Wärme frei wird. Mehr Aetzlauge macht die Mischung erst trübe, dann milchig, und je grösser der Zusatz von Aetzlauge, desto schneller scheidet sich das Ganze in zwei Theile: in eine obere Lage, die ganz das Ansehen des Copaivabalsams hat, nur etwas dunkler von Farbe ist, und in eine untere, fast farblose, wässrige Flüssigkeit. Jene obere Lage ist aber nicht, wie man sonst irrig geglaubt hat, reiner Balsam, sondern eine wahre Copaivaseife, ganz übereinstimmend mit der aus 1 Th. Lauge und 3 Th. Balsam erhaltenen klaren Lösung, auf der schwereren Aetzlauge sich erhebend. Die Seife hat die Consistenz eines Syrups, bleibt bei Zusatz einer sehr geringen Menge Wassers klar, wird aber durch mehr Wasser milchig und bildet bei starker Verdünnung eine opalisirende Flüssigkeit. Die unter Anwendung von Wärme bereitete Seife ist nur wegen des dabei verflüchtigten ätherischen Oeles härter als die vorige. Zersetzt man die Seife durch Säure, so wird der Balsam erst nach langer Ruhe wieder vollständig abgeschieden, und zwar in einem etwas veränderten Zustande. Die Lösung der Seife in wasserfreiem Weingeiste setzt nach einigen Stunden weisse Flocken ab, in Weingeist von 90 bis 75° ist sie dagegen vollkommen löslich. Eine durch blosses Schütteln des Ricinus- oder eines andern fetten Oeles mit Aetzlauge erhaltene Seife ist aber in Weingeist von 75° nicht vollkommen löslich, und es giebt dieses Verhalten nach Stoltze ein Prüfungsmittel auf die genannten Oele ab. Um jede Beimischung von Ricinus- oder einem andern fetten Oele zu erkennen, setzt man zum Copaivabalsam so viel von einer reinen Aetz-

Digitized by Google

lauge, dass in der Kälte eine vollkommen klare Seife entsteht, und löst diese in Weingeist von 75 Procent auf. War der Balsam rein, so wird sich die Seife mit schwach gelblicher Farbe klar lösen und auch nach 12 Stunden nur eine Spur eines Niederschlages abgesetzt haben; enthält aber der Balsam nur $^1/_{12}$ Ricinus- oder eines andern fetten Oeles, so ist die Lösung gleich anfangs etwas opalisirend und nach mehreren Stunden setzen sich weisse Flocken ab. Aetznatron verhält sich ganz wie Aetzkali. Aetzammoniak von 0,96 spec. Gew. wirkt wie Aetzlauge. $^1/_8$ des Ganzen Aetzammoniak macht das Gemisch völlig klar, und dieses bleibt es bis auf $^1/_4$ des Ganzen, dann entsteht eine opalisirende, keineswegs jedoch eine stark milchige Trübung. Doch scheidet sich nichts aus, weil die specifischen Gewichte nicht verschieden sind. Die klare Ammoniakseife lässt sich mit Wasser mischen; steigt aber der Zusatz über das eigene Gewicht der Seife, so entsteht eine opalisirende, und bei noch grösserer Verdünnung eine milchige Flüssigkeit, die Seife wird zersetzt, der grösste Theil des Ammoniaks verbindet sich mit etwas Balsam und löst sich auf, während der übrige Balsam mit einem schwachen Ammoniakgehalte ausgeschieden wird. PLANCHE hat das Aetzammoniak als Prüfungsmittel empfohlen auf fette Oele; nämlich 1 Th. mit 3 Th. Balsam, wo eine klare Seife entsteht; ist aber ein fettes Oel vorhanden, so bleibt die Seife weiss. Diese Prüfung ist nach STOLTZE nur anwendbar, wenn die Menge des fetten Oeles über $^1/_8$ beträgt; indessen löst sich selbst ganz reiner Copaivabalsam weder in Aetzkalilauge noch in Aetzammoniak vollständig auf; immer bildet sich beim Schütteln eine liniamentartige Verbindung, welche sich in der Ruhe auf der überschüssig zugesetzten alkalischen Flüssigkeit schwimmend absondert, und auch bei Verdünnung mit Wasser keine klare Auflösung bildet. Löst man nach SCHWEITZER (POGGEND. Annal. XVII. S. 488 u. XXI. S. 472) 9 Th. Balsam in 2 Th. Aetzammoniak von 0,95 auf, schüttelt gut durch und lässt das Ganze bei + 40° C. = 8° R. stehen, so krystallisirt allmählig ein Harz heraus. Wäscht man die Krystalle zur Befreiung von der anhängenden Ammoniakverbindung mit Aether, löst sie dann in Alkohol, und überlässt diese Lösung der allmähligen Abdunstung, so erhält man sehr regelmässige, farblose und durchsichtige Krystalle, die aus der Flüssigkeit genommen weich sind, aber sowohl an der Luft als unter Wasser, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren, hart und brüchig werden; sie enthalten keine Spur von Ammoniak.

Kalk- und Barytwasser wirken sehr wenig auf den Balsam ein; aber durch doppelte Zersetzung können Verbindungen des Balsams sowohl mit Kalk- und Baryterde, als auch mit andern Salzbasen dargestellt werden. Sie sind käsig und von Pflasterconsistenz, mit überschüssiger Base pulverig. Die neutralen Verbindungen sind selbst in wasserfreiem Weingeiste wenig löslich, dagegen lösen sie sich in Aether, Steinöl, den flüchtigen Oelen und auch in dem Balsam selbst auf, wodurch dieser eine dicklichere Consistenz annimmt; 1 Th. Magnesia wird von 30 Th. Balsam zu einer durchsichtigen Flüssigkeit aufgelöst. Schüttelt man Copaivabalsam mit der Lösung eines basischen Metallsalzes, so verbindet er sich mit dem Ueberschusse der Base, und das gelöste Salz wird neutral.

Mischt man concentrirte Schwefelsäure zu Copaivabalsam, so entwickelt sich Schwefligsäuregas, und der Balsam nimmt eine rothe oder braune Farbe und klebrige Consistenz an. Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig, verdünnte nur wenig ein; der Balsam wird dadurch in ein gelbes hartes Harz verwandelt, wovon sich ein Theil in der Säure auflöst, zugleich mit einer gelben, bittern, in Alkohol und Wasser löslichen Substanz. Chlorwasserstoffsäure färbt den Balsam roth, löst aber nur wenig davon auf. Mit concentrirter Essigsäure mischt sich der Balsam, aber er wird trübe, und scheidet eine wässrige Flüssigkeit ab, während der mit wasserfreier Essigsäure verbundene Balsam oben aufschwimmt.

Digitized by Google

Borsäure, Benzoësäure und Bernsteinsäure lösen sich in kleiner Menge in dem Copaivabalsam auf.

Der Balsam löst in der Wärme Phosphor und Schwefel, von dem letzteren oft bis zu $^1/_5$ seines Gewichts auf.

Die Resultate der verschiedenen Analysen des Copaivabalsams sind zwar ein wenig abweichend, doch erklärt sich dieses wohl durch die Verschiedenheit des Balsams, und die verschiedenen Species, von welchen er gewonnen wird. Nach Stoltze enthalten 100 Th. Balsam: ätherisches Oel, durch Destillation mit Wasser erhalten, 38,00; gelbes brüchiges Harz 52,00; braunes schmieriges Harz 4,66; dasselbe Harz mit Spuren von Extractivstoff 0,75; ätherisches Oel im destillirten Wasser vorhanden; Verlust bei der Austrocknung des Harzes an Wasser und flüchtigem Oele 7,59. Gerber (Brandes' Archiv XXX. S. 147) fand: ätherisches Oel 44; gelbes sprödes Harz 54,38; braunes schmieriges Harz, in kaltem Petroleum nicht löslich 2,18; Wasser und Verlust 5,44. Nach Durand (Geiger's Magazin 1830. Septbr. S. 237) enthält der Copaivabalsam, ausser flüchtigem Oele und Harze, eine geringe Menge Säure (Essigsäure), eine fettige Substanz, die bei der Auflösung des Balsams in Alkohol von 0,842 zurückbleibt, und Spuren von Chlorcalcium und einer süsslichen Substanz. Die hauptsächlichsten Bestandtheile sind das ätherische Oel und die Harze.

Das flüchtige Oel lässt sich nur schwierig von dem Copaivabalsam trennen; bei der Destillation mit Wasser muss das destillirte Wasser 6—8mal über den Balsam abgezogen werden. Destillirt man den Balsam für sich, so geht das Oel erst bei 260—275° C. = 208—220° R. über. Dasselbe ist wasserklar, riecht wie der Balsam, schmeckt anhaltend scharf, und hat ein spec. Gew. von 0,88—0,91, welches sich aber bei schlechter Aufbewahrung des Oeles steigert. Bis zu — 30° C. = 24° R. abgekühlt fängt es an sich zu trüben, und lässt einige Krystalle fallen, die schwerer als Wasser sind. Es mischt sich in allen Verhältnissen mit wasserfreiem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Von Alkohol von 90 Proc. erfordert es 4 Th. und von schwächerm Alkohol 9 bis 10 Th. zur Auflösung. Durch Chlor wird es verdickt, durch Jod schwarzroth gefärbt, und durch Salpetersäure in ein eigenthümlich riechendes Harz verwandelt. Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Benzoësäure bilden damit Verbindungen. Nach der Rectification mit Wasser röthet es nicht Lackmus, und ist es durch Chlorcalcium völlig entwässert, so oxydirt sich Kalium nicht in derselben. Es giebt nach Blanchet (Annal. d. Pharm. 1833. VII. S. 156) mit der Chlorwasserstoffsäure, ganz wie das Citronenöl, eine krystallisirbare und eine flüssige Verbindung, so dass es wie jenes und das Terpenthinöl aus 2 Oelen gemischt sein muss; die salzsaure Verbindung ist $C^5H^4 + ClH$, oder richtiger $C^{10}H^8 + ClH$, und das Oel des Copaivabalsams selbst ist hiernach entweder C^5H^4 oder $C^{10}H^8$, und besteht in 100 Th. aus 88,447 Kohlenstoff und 11,553 Wasserstoff, so dass es mit dem Terpenthinöle und Citronenöle eine völlig gleiche Zusammensetzung hat, mit diesen Oelen isomerisch ist.

Zur Scheidung der beiden Harze behandelt man den Rückstand von der Destillation des Oels mit kaltem Petroleum, welches das gelbe brüchige Harz auflöst, das braune schmierige aber ungelöst zurücklässt. Wird die Petroleumlösung abgedunstet, so bleibt das erstere Harz, von Berzelius als Alphaharz bezeichnet, zurück, und zwar als eine bernsteingelbe, harte und brüchige Masse, die noch schwach nach Copaivabalsam riecht. Durch Auflösen in Alkohol und freiwilliges Abdunsten erhält man es in Krystallen. Man kann auch ohne Anwendung von Petroleum das vom Oele befreite Harz in Alkohol auflösen, und die Auflösung krystallisiren lassen. Die sehr regelmässigen Krystalle bilden grösstentheils kurze achtseitige Prismen mit 4 breiteren und 4 schmäleren Seiten,

Digitized by Google

und zweiflächiger sehr stumpfer Zuspitzung. Sie sind farblos, die kleineren durchsichtig, die grösseren nur durchscheinend, sehr weich. Dieses Harz ist auflöslich in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen, sowie auch in Schwefelkohlenstoff. Die spirituöse Auflösung röthet das Lackmuspapier. Das Harz verbindet sich mit unorganischen Basen, und diese Verbindungen haben alle Eigenschaften von Salzen. Die Verbindungen mit den Alkalien sind weich und salbenartig, und werden gefällt, wenn man zu ihrer Lösung einen Ueberschuss von Alkali setzt. Die Verbindungen mit den Erden und Metalloxyden sind unauflöslich und in trocknem Zustande pulverisirbar. Alle diese Verbindungen sind löslich in Aether, auch mehr oder weniger leicht löslich in Alkohol; gewöhnlich trübt oder fällt jedoch der Alkohol die ätherische Auflösung; mehrere lösen sich auch in Terpenthinöl auf. (Gerber in Brandes' Archiv XXXVII. S. 36 und H. Rose in Poggendorff's Annal. XXXIII. S. 33.) H. Rose fand dieses Harz aus $C^{10}H^8O$ zusammengesetzt, so dass dasselbe das Oxyd des Oels, $C^{10}H^8$, ist, mit dem Kampher eine völlig gleiche Zusammensetzung hat, und vielleicht auch mit dem Colophonium. Seinem Verhalten zu den Basen zufolge müsste aber auch hier wieder nach H. Rose die Formel mit 4 multiplicirt werden.

Fehling (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1844. XL. 440.) erhielt einen krystallinischen Niederschlag, der sich aus einer grösseren Parthie eines trüben Copaivabalsams abgesetzt hatte. Aus der Alkohollösung schoss das Harz in regelmässigen rhombischen Prismen mit abgestumpften Ecken an. Diese Krystalle waren unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. Die Lösung in Alkohol röthet schwach das Lackmuspapier. Sie lösen sich in Alkalien und geben mit Metalloxyden Verbindungen, die niederfallen. Ihre Zusammensetzung war $\dot{H}\,C^{40}H^{27}O^5$.

Das bei der Behandlung des von der Destillation rückständigen Harzes mit Petroleum ungelöst gebliebene braune schmierige Harz, von Berzelius als Betaharz bezeichnet, scheint in altem Balsam viel reichlicher enthalten zu sein, als in frischem. Es behält stets seine Salbenconsistenz bei, und löst sich leicht in wasserfreiem Alkohol und Aether. Alkohol von 75 Proc. und Petroleum lösen es nur in der Wärme auf. In flüchtigen und fetten Oelen ist es sehr leicht auflöslich. Zu Salzbasen scheint es wenig Verwandschaft zu haben. Mit Aetzkalilauge giebt es eine milchige Flüssigkeit, aus der es sich durch Verdünnung und Ruhe wieder absetzt.

Der Copaivabalsam ist manchen Verfälschungen ausgesetzt, und die Besorgniss vor denselben steigt mit der Preiserhöhung des Balsams. Demselben beigemischter Terpenthin giebt sich beim Erhitzen des Balsams durch den Geruch nach Terpenthinöl zu erkennen. Eine Verfälschung mit fetten Oelen kann aber, wie aus dem Obigen erhellt, weder durch Auflösen des Balsams in Weingeist, noch in ätzenden Alkalien mit Sicherheit erkannt werden. Dagegen giebt anhaltendes Kochen des Copaivabalsams mit Wasser in einem offenen Gefässe ein sicheres Resultat; mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich nämlich das ätherische Oel vollständig, und es bleibt das brüchige, zerreibliche Harz zurück, wogegen, wenn ein fettes Oel, auch Ricinusöl, dem Balsam beigemischt war, ein weicher, schmieriger Rückstand bleibt, nämlich das Gemenge aus Harz und fettem Oele. Man kann diesen Versuch auch auf die Weise anstellen, dass man einen Tropfen Balsam auf Papier fallen lässt, und dieses vorsichtig über der Weingeistlampe erwärmt; das flüchtige Oel verdampft, wobei etwa beigemischter Terpenthin sich zugleich durch den Geruch zu erkennen geben würde, und der auf dem Papiere zurückbleibende durchsichtige Flecken ist hart, wenn der Balsam rein war, bleibt aber weich, und ist zugleich mit einem Rande von in das Papier eingesogenem

Digitized by Google

fetten Oele umgeben, wenn ein solches beigemischt war. Reibt man ein wenig Magnesia mit Copaivabalsam zusammen, so erhält man von reinem Balsam eine klare Auflösung, die aber unklar bleibt, wenn fettes Oel beigemischt war.

Der Copaivabalsam wird in Tropfen oder in Emulsionen verordnet; in letzterem Falle erfordert eine halbe Unze Balsam ein Quentchen Mimosengummi oder 1—2 Eidotter. Zu Pillenmassen lässt er sich nicht gut binden, sondern er drückt sich aus den Pillen leicht aus. Wird aber der Balsam mit dem vierten oder dritten Theile *Magnesia usta* zusammengerieben, so erhält man eine seifenartige Masse, die sich gut zu Pillen formen lässt und in welcher der Balsam seine ganze Wirksamkeit beibehält. Auch durch Zusammenschmelzen mit etwas weissem Wachse lässt sich der Balsam so gut binden, dass er mit jedem Pulver eine sehr gut zu verarbeitende Pillenmasse giebt. Um diesen Pillen den lästigen Geruch und Geschmack zu benehmen, überzieht man sie in Frankreich mit Kleber oder vielmehr mit Leim, oder schliesst auch den flüssigen Balsam in kleine Kapseln von Leim ein, deren Anfertigung sich in Buchner's Repert. 1837. XI. S. 224 angegeben findet.

**Balsamum de Mecca, s. Gileadense. *Balsam von Mekka oder von Gilead.*

Balsamodendron Gileadense. Kunth.

Synon. Amyris Gileadensis et Opobalsamum Linn. et auct

Abbild. Pl. med. 356.

Syst. sexual. Cl. VIII. Ord. 1. Octandria Monogynia.

Ord. natural. Terebinthaceae.

Ein in Arabien, wahrscheinlich auch in Palästina einheimischer Baum, der eine mittlere Höhe erreicht, sparrig-ausgebreitete oder herabhängende Aeste mit aschgrauer, glatter Rinde ohne Dornen trägt. Die Blätter stehen abwechselnd, sind an den fruchtbaren Zweigen gedreit, an den unfruchtbaren gefiedert-fünfzählig; die Blättchen verkehrt-eiförmig, stumpf oder etwas spitzer; das unpaarige Blättchen oft ein wenig grösser als die übrigen. Die unansehnlichen Blüthchen zweihäusig in den Axillen, oder auf kurzen rudimentairen Aestchen; Kelch glockenförmig, stumpf-vierzähnig; Krone aus vier aufrechten, fleischigen, weissen Blumenblättern. In der männlichen Blume acht Staubfäden; in den weiblichen ein eiförmiger Fruchtknoten mit einem kurzen dicken Griffel und einer stumpfen viereckigen Narbe. Die Frucht ist eine trockne, braune, eiförmige Steinfrucht, die im Innern ein kleines unausgebildetes und ein grösseres entwickeltes Fach zeigt. Die äussere braune Schale der Steinfrucht enthält einen balsamischen Saft, der den ganzen Baum durchdringt, so dass die jungen Aestchen durchgebrochen einen balsamischen Geruch verbreiten. (Vergl. Buchn. Repert. 1834. XLIX. 1.)

Der Mekkabalsam, welcher zu den ältesten Arzneimitteln gehört und schon lange vor Christi Geburt im Oriente gebraucht worden ist, wird auf zweierlei Weise gewonnen: 1) durch gemachte Einschnitte in den Stamm und die Zweige, aus welchen er jedoch so sparsam ausfliesst, dass aus jedem Einschnitte täglich nur drei oder vier Tropfen quellen und aus dem besten Baume nur 10, höchstens 15 Quentchen gewonnen werden. Dieser sehr kostbare Balsam kommt wohl nie oder doch nur höchst selten in den Handel, weil er für den Grossherrn und die Vornehmsten in Constantinopel aufgehoben wird. Der ganz ächte soll dünnflüssiger als Terpenthin, aber etwas dicker als Copaivabalsam sein, von einer citronengelben Farbe, die etwas ins Rothe spielt, von einem Geruche, der das Mittel zwischen Rosmarin, Salbei, Citronen und Muskatnüssen

Digitized by Google

hält, und von einem bittern, aromatischen, etwas zusammenziehenden Geschmacke. 2) Durch das Auskochen der Zweige und Blätter in Wasser. Dieser Balsam kommt in den Handel. Der in meinem Besitze befindliche Balsam, in einer Flasche von Blei, als Originalflasche bezeichnet, 4 Unzen Balsam enthaltend, erhalten, ist kaum etwas consistenter als Copaivabalsam, von citrongelber Farbe, von einem sehr gemischten Geruche, bei dem jedoch der nach Rosmarin vorwaltet, und einem bitterlichen, dem Geruche entsprechenden Geschmacke. Einen mit diesen Eigenschaften übereinkommenden Mekkabalsam, gleichfalls in einer bleierden Flasche enthalten, als dünnflüssig, blassgelb und von 0,950 spec. Gew. bei 18° R. bezeichnet, hat TROMMSDORFF (N. J. XVI. 1. 1828. S. 62) analysirt und gefunden, dass 500 Gran desselb enthalten: ätherisches Oel, von angenehmem, lieblichem Geruche und scharfem, gewürzhaftem Geschmacke, 150; ein indifferentes, in Alkohol unauflösliches Harz, schon von VAUQUELIN gefunden, und als in Alkohol aufquellend und klebrig bezeichnet, 20.; ein indifferentes, in Alkohol auflösliches Harz, das weder Verwandschaft zu den alkalischen Basen besitzt noch gegen Säuren sich als Base verhält, 320; einen färbenden bittern Extractivstoff, in Wasser und in Alkohol auflöslich, 2; Verlust 8. Benzoësäure war nicht vorhanden. (Vergl. Analyse von BONASTRE in Annal. d. Pharm. 1832. III. 147. und von GUIBOURT in Pharm. Centralbl. 1838. 321.)

Durch diese Analyse ist die frühere Angabe BURKHARD'S, dass der Strauch, welcher den Mekkabalsam liefere, neben den den Weinblättern ähnlichen Blättern eine 3 Zoll lange, gurkenartig gestaltete Frucht trage, die bei der Reife aus dem Grünen ins Gelbe spielt, und welcher Angabe zufolge nach DIERBACH (BRANDES, Archiv XX. S. 218) diese Pflanze zu *Cucumis* gezählt werden müsste, und dass der Balsam auf die Weise gewonnen werde, dass nämlich auf die im Juni eingesammelte Frucht Oel gegossen werde und sie so eine Zeitlang der Sonne ausgesetzt bleibe, worauf dann erst der Saft, welcher den Balsam giebt, ausgedrückt werde, widerlegt, da sich keine Spur von fettem Oele darin findet, es geht vielmehr daraus hervor, dass der Balsam bloss durch gemachte Einschnitte aus dem zu den Terebinthaceen gehörigen Baume fliesst und dass vielleicht eine geringere Sorte durch heisses Infundiren ausgezogen werde.

Durch das Alter wird der Mekkabalsam allmählig zäher, so dass er sich in Fäden ziehen lässt und zuletzt einem trocknen Harze ähnlich wird, wobei er zugleich an Geruch einbüsst.

Der Balsam soll schon mit Sesamöl, welches in Aegypten häufig gepresst wird, oder mit Straussenfett verfälscht zu uns kommen; auch sollen uns die Engländer mit einem Kunstproducte aus canadischem Balsam, Citronenöl u. s. w. versehen.

Der Mekkabalsam, in Alkohol und auch in Aether bis auf einen sehr kleinen Rückstand auflöslich, hat in den früheren Jahrhunderten, als mit Wunderkräften begabt, in sehr grossem Rufe gestanden; jetzt ist er ausser Gebrauch, da er in Hinsicht der medicinischen Wirksamkeit mit dem wohlfeileren Terpenthin übereinkommen möchte. Die Morgenländer gebrauchen ihn besonders als Schönheitsmittel und die ägyptischen Frauen betrachten ihn als das wirksamste Mittel gegen Unfruchtbarkeit.

Ein Gleiches gilt von den früher gebräuchlichen Beeren dieser Sträucher, den Balsamkörnern (*Carpobalsamum*), die gewöhnlich röthlich, kleiner als Erbsen, meist ohne Geruch und Geschmack, selten schwach balsamisch sind und einen weissen Kern enthalten. Eben so wenig braucht man noch das Balsamholz (*Xylobalsamum*), die dünnen Zweige, die eine runzlige und graue Rinde haben, wenig riechen und schmecken, angezündet aber einen sehr angenehmen Geruch verbreiten.

Digitized by Google

Balsamum Nucistae. *Muskatbalsam.*

Nimm: *Gelbes Wachs eine halbe Unze,*
Provenceröl eine Unze,
Muskatnussöl drei Unzen.

Sie werden geschmolzen, in Papierkapseln ausgegossen und nach dem Erkalten zerschnitten und aufbewahrt.

Balsamum Peruvianum. *Peruvianischer Balsam.*

(Balsamum Indicum nigrum. *Schwarzer Indischer Balsam.*)

[Myrospermum peruiferum DEC. und M. punctatum KLOTZSCH. Leguminosae-Papilionaceae.]

Eine dickliche, schwarzbraune, in Masse undurchsichtige, in Tropfen durchscheinende Flüssigkeit, beim Berühren die Finger abschmutzend, kaum zähe, der Luft ausgesetzt nicht trocknend, von scharfem aromatischen Geschmacke und von angenehmem benzoëartigen Geruche. In fünf Theilen höchst rectificirten Weingeistes fast löslich, mit zuerst trüber, dann mit Anwendung von Wärme klarer Auflösung, mit geringem Bodensatze. Man sehe darauf, dass er nicht mit irgend einem fetten noch ätherischen Oele, noch mit Copaivabalsam verfälscht sei. Ob er aus den oben genannten Bäumen, und zwar durch Brennen des Holzes bereitet werde, steht noch nicht hinreichend fest; er wird aus dem südlichen Amerika zu uns gebracht.

LINNÉ d. J. hatte die Gattung *Myroxylon* aufgestellt, SPRENGEL (Berl. Jahrb. XXVII. 2. 20) zeigte aber, dass dieselbe schon 1763 von JACQUIN unter dem Namen *Myrospermum* gründlich beschrieben und abgebildet worden sei; es müsse daher dieser Name wieder an die Stelle der Benennungen *Myroxylon* und *Toluifera* LINN. fil. gesetzt werden. Dieses ist denn auch von unserer Pharmakopöe geschehen, wenn gleich KLOTZSCH den Namen *Myroxylon* beibehalten hat. Die Bäume gehören zu *Decandria Monogynia*, Cl. X. Ord. 1., und zu *Leguminosae-Papilionaceae.*

Myrospermum peruiferum DEC.

Myroxylon peruiferum LINN. fil.

Abbild. Pl. med. 321. G. u. v. SCHL. 278. KL. 11.

Ein 30—40 Fuss hoher Baum von schönem Wuchse, mit einem dicken, aufrechten, glatten Stamme und wagerecht abstehenden Aesten, welche mit einer grauen, groben, festen, schweren, mit Harz angefüllten, hellbraun warzig-punctirten Rinde bekleidet sind. Wächst in niedrigen, warmen und sonnigen Gegenden von Neu-Granada, Peru, Columbien und Mexiko.

Myrospermum punctatum KLOTZSCH.

Myroxylon peruiferum RUIZ.

Abbild. KL. 12.

Ein 50—60 Fuss hoher, stattlicher Baum mit rothbraunen, weisslich punctirten Aesten und gelbbraunen Aestchen. Wächst in den Urwäldern von Pozuzo, Muña und Cuchero, am Flussgebiete des Maranon in Peru. Das Holz dieses

Digitized by Google

Baumes ist ungemein fest, sehr schwer und ausserordentlich dauerhaft, weshalb es von den Eingebornen zu Geräthschaften verwendet wird.

Diese Bäume sollen, wie man annimmt, aus den in sie gemachten Einschnitten den weissen peruvianischen Balsam entlassen, wogegen der schwarze peruvianische Balsam dadurch bereitet werde, dass man die Rinde, die Zweige und andere Theile, die keinen weissen Balsam mehr ausfliessen lassen, klein geschnitten mit Wasser auskocht, oder nach Andern, dass man die Zweige u. s. w. des Baumes einer absteigenden Destillation unterwirft.

Stoltze, dem wir eine musterhafte Analyse dieses Balsams verdanken (Berl. Jahrb. XXV. 2. 1834. S. 24), hielt es nicht für wahrscheinlich, dass der weisse und der schwarze Perubalsam von einem und demselben Baume abstammen, denn ihre innere Zusammensetzung ist sehr verschieden; dagegen zeige der weisse Perubalsam und der flüssige Storax so grosse Uebereinstimmung mit einander, dass bei diesen beiden die Abstammung von einem Baume glaublich sei. Auch sprechen die Ergebnisse seiner Zerlegung gegen die Annahme, dass der schwarze Perubalsam durch eine absteigende Destillation erhalten werde, denn in diesem Falle müssten auch die Ergebnisse einer solchen Destillation aus der Holzfaser vorgefunden werden, welches aber nicht der Fall ist. Stoltze erklärt es daher für das Wahrscheinlichste, dass der schwarze Perubalsam, gleich der ihm so nahe verwandten Benzoë, freiwillig oder durch Ritzen der Rinde aus dem Baume fliesse; doch sei es auch möglich, dass man zugleich das Auskochen des Holzes mit Wasser anwende, denn das siedende Wasser entzieht dem Balsam nur einen geringen Theil seiner Benzoësäure und ändert übrigens keine seiner übrigen Eigenschaften. Aus den lebenden Bäumen ziehe man wahrscheinlich den Balsam durchs Ritzen der Rinde, aus den gefällten durchs Auskochen.

Th. Martius (Buchn. Repert. XXVI. 1827. S. 288) stimmt dieser Meinung Stoltze's nicht bei, hält es vielmehr für wahrscheinlich, dass der schwarze Perubalsam durch eine Art Schwelung erhalten werde. Bei dem mit den eigenthümlichen Pflanzenstoffen so stark durchdrungenen Balsambaume lassen sich diese Theile bei einer weit gelinderen Hitze ausscheiden, als etwa der Theer aus dem harzigen Holze, daher denn auch die Producte eines solchen Prozesses nicht gefunden würden. Wenn der Balsam durchs Auskochen gewonnen würde, so könnte es nicht fehlen, dass in dem zu Boden sinkenden Balsam Pflanzentheilchen, als Blätter, Rindenstückchen, Sand und andere Unreinigkeiten enthalten sein müssten, selbst wenn er nach seiner Gewinnung noch durch Coliren gereinigt würde, wogegen aber schon die Trägheit und Nachlässigkeit der Bewohner heisser Gegenden spricht. Auch müssten beim Auskochen die schleimigen und färbenden Theile der Mutterpflanze mit ausgezogen werden, und mit diesen Körpern verunreinigter Balsam scheine noch nicht vorgekommen zu sein. Dass bei Originalflaschen oft auf der Oberfläche eine wässrige Flüssigkeit sich findet, welche Benzoësäure enthält, spricht wohl nicht, wie Martius angiebt, gegen Stoltze's Meinung. Oefter soll man auch in solchen Flaschen einen 2—3 Pfund betragenden Bodensatz finden, der dicklich, beinahe fest ist und sich in der Wärme im Perubalsam auflöst, in der Kälte aber grösstentheils unter Trübewerden des Balsams niederfällt und wahrscheinlich Perubalsamharz ist.

Nees v. Esenbeck erklärt es für wahrscheinlich, dass aus den jungen Zweigen dieses Baumes, und wahrscheinlich auch aus denen des bei *Balsamum de Tolu* zu erwähnenden *M. toluiferum*, durch Auskochen mit Wasser der schwarze Perubalsam, durch freiwilliges Ausfliessen aber der weisse Perubalsam gleichfalls aus beiden Bäumen erhalten werde.

Digitized by Google

SPRENGEL (Berl. Jahrb. XXVII. 2. S. 29) stimmt der Meinung von RUIZ bei, dass ein und derselbe Baum, von den Einwohnern *Quinoquino* genannt, beide Balsame, den von Tolu und den von Peru, liefere. Auch HUMBOLDT, der sowohl in Peru als in Neu-Granada die Balsambäume untersucht hat, fand nur eine Art. Diese liefert in Peru den Peru-, in Neu-Granada den Tolu-Balsam. Der Unterschied scheint nach SPRENGEL nur von dem verschiedenen Standorte herzurühren; der Standort des Balsambaums in Peru ist 6000 Fuss höher als um Tolu, auch liegt er gerade unter dem Aequator, während Tolu 450 geographische Meilen nördlicher liegt.

RICHARD, welcher gleichfalls vermuthete, dass Peru- und Tolubalsam von einem und demselben Baume geliefert würden, überzeugte sich aus HUMBOLDT's Herbarium, dass es zwei verschiedene, obgleich sehr nahe verwandte Arten seien, wovon weiter unten die Rede sein wird.

KLOTZSCH stimmt der gewöhnlichen Meinung bei, dass der weisse Perubalsam im trocknen Zustande als *Opobalsamum siccum*, und der schwarze Perubalsam aus denselben Bäumen gewonnen werde; ersterer durch freiwilliges Ausfliessen aus dem Stamme, letzterer durch Auskochen oder durch Schwelung.

Der schwarze Peruvianische Balsam, dessen zuerst im Jahre 1580 von NIC. MONARDES, Professor in Sevilla, Erwähnung geschieht, hat eine dunkel braunrothe Farbe, ist in Tropfenform durchsichtig, besitzt einen vanilleartigen Geruch, einen anfangs milden, bitterlich gewürzhaften Geschmack, der aber auf der Zunge und im Schlunde bald in einen prickelnden Reiz übergeht, hat ein spec. Gew. von 1,140 bis 1,150, eine syrupähnliche Dicke und trocknet an warmer Luft nicht ein. Vermittelst eines Dochtes brennt derselbe lebhaft, verbreitet jedoch dabei einen starken Rauch. Ohne Docht brennt er erst dann bei Annäherung einer Flamme, wenn er bis zur Zersetzung erhitzt worden.

Kaltes Wasser, noch mehr aber heisses Wasser, löst aus dem damit geschüttelten Perubalsam eine Säure und auch Spuren der andern Bestandtheile des Balsams auf, doch kann ihm alle Säure nur durch einen Zusatz von Alkalien entzogen werden. Durch heisses Wasser allein kann nie eine Scheidung des Balsams in seine Bestandtheile, sondern nur in eine auf der Oberfläche des Wassers erscheinende Haut und in einen zu Boden fallenden Theil bewirkt werden; beide sind aber von gleicher Beschaffenheit, und die obenaufschwimmende Haut wird nur vermöge der Adhäsion auf der Oberfläche des Wassers erhalten.

Aether löst nur einen Theil, gewöhnlicher weingeisthaltiger Aether etwas mehr von dem Balsam auf.

Absoluter Weingeist mischt sich mit dem Balsam in allen Verhältnissen: erst nach einiger Zeit setzt sich eine unbedeutende Menge brauner Stäubchen ab.

Je mehr der Weingeist verdünnt ist, desto mehr verliert er die Fähigkeit, den Balsam zu lösen, so dass von 70 Procent haltigem Weingeiste 6 Theile erforderlich sind. Es wäre also eine Verfälschung mit höchst starkem Weingeiste möglich, doch würde, damit der Balsam nicht zu flüssig werde, nur wenig, höchstens $\frac{1}{8}$ angewandt werden können. Diese Verfälschung wäre leicht zu erkennen 1) an dem bedeutend verminderten spec. Gewichte, und 2) bei der Destillation im Wasserbade, wo statt einiger Tropfen sauren Wassers ein weingeisthaltiges Destillat erhalten werden würde.

Terpenthinöl lässt sich bis zum achten Theile mit dem Perubalsam vermischen, ebenso die ätherischen und fetten Oele, namentlich das weisse Baumöl; bei einem grössern Zusatze erfolgt vollständige Trennung, die durch Wärme noch mehr beschleunigt wird. Eine solche Verfälschung würde also nie mehr als den achten Theil betragen können; ist aber der Zusatz nicht grösser und das fette Oel rein und möglichst geruchlos, so kommen die äussern Eigenschaf-

Digitized by Google

ten eines solchen Gemisches, sowie Geruch und Geschmack, ganz mit dem ächten überein. Dieses fette Oel bleibt aber bei der Lösung in Weingeist von 75 Proc. ungelöst zurück. (Ricinusöl wird jedoch ebenfalls vom Weingeiste aufgelöst.) Den Zusatz von ätherischen Oelen erkennt man leicht bei der Erwärmung des Balsams durch den Geruch.

Mit Copaivabalsam lässt er sich bis zum vierten Theile vermischen, ohne eine Zersetzung zu erleiden; wird der Zusatz aber grösser, so erfolgt eine Zerlegung, die auch durch Wärme befördert wird. Um eine Verfälschung mit Copaivabalsam zu erkennen, empfahl man bisher die Prüfung durch den Geschmack und durch concentrirte Schwefelsäure. Ersterer kann aber leicht durch den prickelnden Reiz der im Perubalsam befindlichen Zimmtsäure versteckt werden, und letztere Prüfung, dass nämlich bei Zusammenmischung der concentrirten Schwefelsäure mit Copaivabalsam weit mehr Wärme entwickelt werde als mit dem schwarzen Perubalsam, ist nach Stoltze's Versuchen durchaus trüglich. Durch folgende Prüfung ist aber die kleinste Beimischung von Copaivabalsam zu erkennen. Man löst etwas von dem verdächtigen Balsam in starkem Weingeiste auf, sättigt die freie Säure mit Aetzammoniak, setzt dann etwas Wasser hinzu und verdampft den Weingeist. Der Balsam wird sich nebst etwas ausgeschiedenem Harze unter der wässrigen Flüssigkeit befinden, die man abgiesst und dann die balsamische Materie stark erwärmt. War auch nur die geringste Beimischung von Copaivabalsam vorhanden, so wird sich diese durch ihren specifischen Geruch sogleich zu erkennen geben, da sich im entgegengesetzten Falle nur der Geruch des reinen Balsams verbreitet. Auch durch den Geschmack lässt sich in dem nach dieser Methode von Zimmtsäure befreiten Perubalsam der beigemischte Copaivabalsam deutlich erkennen, jedoch ist die Prüfung durch den Geruch noch schärfer. Beträgt die Verfälschung $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{4}$, so wird diese auch schon durch das bedeutend verminderte spec. Gewicht entdeckt, und in diesem Falle lassen sich die Dämpfe des Copaivabalsams ohne alle Vorbereitung erkennen.

Vermischt man in der Kälte eine ganz concentrirte Aetzkalilauge mit schwarzem Perubalsam, so entsteht eine seifenartige Mischung, doch wird eine braune, schmierige Masse — Harz — abgeschieden.

Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine beträchtliche Erhitzung, deren Grösse von dem Verhältnisse der gegenseitig angewandten Quantitäten abhängig ist, und es wird viel schwefelige Säure entwickelt. Die Mischung hat eine schön dunkel braunrothe Farbe angenommen und der Balsam ist in eine künstliche gerbestoffartige Materie verwandelt worden.

Die concentrirte rauchende Salpetersäure lässt sich mit dem Perubalsam ruhig vermischen, und die dabei entstehende Erhitzung ist weit geringer, als bei der Mischung mit Schwefelsäure. Es entwickelt sich etwas Salpetergas, aber die weitere Einwirkung geht nur langsam vor sich; destillirt man aber das Gemisch, so enthält das Destillat neben der mit übergegangenen Salpetersäure und salpetrigen Säure viel Zimmtsäure und Blausäure. Im Rückstande befindet sich eine saure harzige Masse.

Die Beimischung von Zuckersyrup ist höchst unwahrscheinlich, denn so lange schwarzer Perubalsam und Zuckersyrup mit einander gemengt sind, bilden sie eine trübe, undurchsichtige Mischung, die im Aeussern von schwarzem Perubalsam ganz abweicht, und beim ruhigen Stehen trennen sich beide bald wieder von einander.

Die Substituirung eines Kunstgemisches aus Copaivabalsam, Benzoë, Asphalt u. s. w., wenn es ja vorkommen sollte, würde sich leicht verrathen durch das geringere spec. Gewicht, da ein solches, statt unterzusinken, auf dem Wasser

Digitized by Google

schwimmen würde; auch würde bei Erhitzung der eigenthümliche Geruch des Copaivabalsams sich leicht erkennen lassen; es würde, dem ächten Balsam zu gleichen Theilen oder in noch grösserm Verhältnisse zugesetzt, den letztern zersetzen u. s. w.

Nach der Analyse von STOLTZE bestehen 1000 Th. des schwarzen Perubalsams aus schwerlöslichem braunen Harze 24, leichtlöslichem braunen Harze 207; Perubalsamöl 690; Benzoësäure 64; extractartiger Materie 6; Feuchtigkeit und Verlust 9.

Das schwerlösliche Harz, durch Absetzen aus der Auflösung des Perubalsams in Weingeist von 75 Proc. erhalten, ist leicht zerreiblich, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei mässiger Hitze unter Verbreitung eines nach Benzoë riechenden Dampfes und hinterlässt bei stärkerer Hitze unter Zersetzung eine lockere Kohle. Es ist nur in wasserfreiem Weingeiste bei Siedehitze löslich und die erkaltete Lösung wird etwas milchig. Concentrirte Aetzlauge wirkt in der Kälte nur wenig darauf, in der Siedehitze aber löst sie es auf zur Harzseife. Das leichtlösliche Harz wurde dadurch gewonnen, dass der weingeistigen klaren Lösung, nachdem ihr zuvor durch kohlensaure Natronlauge die Säure entzogen worden und der unverändert abgeschiedene Balsam wieder in 75 Procent haltigem Weingeiste gelöst worden war, durch Abdampfen der Weingeist entzogen, der zurückbleibende Balsam mit seinem zwölffachen Gewichte weissen Baumöls versetzt und die Mischung etwas erwärmt wurde. Die in grosser Menge ausgeschiedenen harzigen Flocken wurden durch ein Filter von dem Oele geschieden, welches mit hellgelber Farbe ablief. Das durch Auflösen in Weingeist von 75 Proc. gereinigte Harz ist von dunkelbrauner Farbe, in dünnen Flächen durchsichtig, geruch- und geschmacklos, schmilzt noch vor dem Siedepunkte des Wassers, wird bei stärkerer Hitze unter Verbreitung grauer, brenzlich-harzig riechender Nebel zersetzt, und lässt eine lockere Kohle zurück. Es ist in wasserfreiem und etwas gewässertem Weingeiste (bis 70 Proc.) leicht löslich; mit Aetzkalilauge bildet es Harzseife.

Das Perubalsamöl wurde aus der Mischung mit Baumöl durch Weingeist von 75 Proc. abgeschieden. Dieses ist durchsichtig, von bräunlichgelber Farbe, hat in gewöhnlicher Temperatur die Dicke eines Zuckersaftes, ein spec. Gew. von 1,084, einen eigenthümlichen milden, balsamischen Geruch und Geschmack, macht auf Papier gestrichen einen Fettfleck, trocknet an der Luft nicht aus, ist unlöslich im Wasser und mischt sich in allen Verhältnissen mit absolutem Aether, wasserfreiem Weingeiste, Terpenthinöl und weissem Baumöle. Von Weingeist von 75 Proc. erfordert es 4 Theile zur Lösung; durch Aetzkalilauge ist es nicht leicht verseifbar, längere Zeit jedoch in der Siedehitze damit behandelt wird eine bräunlichweisse, feste, zerreibliche Seife gebildet. Doch zeigt sich bei Zersetzung dieser Seife durch Säuren, dass das Oel nicht unzersetzt aufgenommen worden ist, sondern eine bedeutende Veränderung erlitten hat.

Die Benzoësäure (?) wurde aus der Natronlauge durch Schwefelsäure geschieden.

Die extractartige Materie, aus der benzoësauren Natronlauge erhalten, hatte einen balsamischen Geschmack, löste sich leicht in Wasser und gewässertem Weingeiste, in absolutem Aether und in Oelen auf.

FARMY (Pharm. Centralbl. 1839. 420 u. 454) hat, was bereits PLANTAMOUR gefunden hatte, in einer besondern Untersuchung über die Balsame nachgewiesen, dass der Perubalsam, gegen die frühere Annahme, frei ist von Benzoësäure, dagegen fertig gebildete Zimmtsäure, und ausserdem mehrere Harze und eine eigenthümliche ölartige Materie, das Cinnamein, enthält. Die Krystalle, welche man häufig nach langem Stehen sich aus dem Balsam absetzen sieht,

Digitized by Google

sind nichts Anderes als jene Säuren. Das Cinnameïn ist seinen Eigenschaften nach mehr den fetten als den ätherischen Oelen verwandt; es destillirt indessen bei einer Temperatur von ungefähr + 300° C. = 240° R. zum grossen Theile unverändert über. Hieraus erklärt sich die Unmöglichkeit, aus dem Perubalsam durch Destillation mit Wasser ein Oel zu erhalten, so wie der hohe Siedepunkt des Balsams selbst.

Mit Kali behandelt verwandelt sich das Cinnameïn in Zimmtsäure, mit Schwefelsäure aber unter Aufnahme von Wasser in ein Harz. Hierzu gesellt sich zuweilen noch ein anderer Bestandtheil, den Fremy Metacinnameïn genannt hat, der, obgleich nicht immer vorhanden, dennoch in Bezug auf die Zusammensetzung des Balsams eine wesentliche Rolle spielt. Das Metacinnameïn, seiner Zusammensetzung nach mit dem Cinnamylwasserstoffe (siehe *Oleum Cinnamomi*) identisch, verwandelt sich durch die Einwirkung der Luft in Zimmtsäure. Daher die Anwesenheit der letzteren im Perubalsam und das Verschwinden des ersteren nach vollendeter Einwirkung der Luft. Was das in Balsam vorhandene Harz betrifft, so ist es mit dem aus Cinnameïn erhaltenen seiner Zusammensetzung nach gleich, und es ist hiernach wahrscheinlich, dass dasselbe aus Cinnameïn durch Aufnahme von Wasser entsteht.

Nach Stoltze und Werneke trennt sich beim gelinden Erwärmen von 2 Vol. Perubalsam mit 3 Vol. einer Kalilauge von 1,3 spec. Gew. ersterer in zwei Flüssigkeiten, in ein gelbes oder gelbbraunes Oel, Perubalsamöl, welches auf einer dunkelbraunen oder schwarzen, im Wasser löslichen, alles Kali enthaltenden, syrupartigen Flüssigkeit schwimmt. Das erstere (Fremy's Cinnameïn) wird durch Destillation, wo ein schwachkohliger Rückstand bleibt, farblos und rein erhalten. Nach Plantamour (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1838. XXVII. 329. und XXX. 344) und Fremy verwandelt sich dieser, wie schon erwähnt, den fetten Oelen nahe stehende Körper beim Kochen mit Alkalien in Zimmtsäure, die mit dem Alkali in Verbindung tritt, und in einen andern neutralen Körper, ähnlich wie beim Verseifen der Fette, den Fremy Peruvin genannt und den Plantamour näher untersucht hat.

Nach Richter (Journ. f. prakt. Chem. 1838. XIII. 467) besteht das Perubalsamöl aus zwei verschiedenen Oelen, welche man durch Schütteln mit 2 Th. Alkohol von 75 Proc. trennen kann. Das in Weingeist lösliche Oel nennt derselbe Myriospermin, das zurückbleibende ungelöste Myroxylin. Die Eigenschaften von beiden sind von Richter näher angegeben worden.

Der schwarze Peruvianische Balsam wird sowohl innerlich, mit Eigelb abgerieben oder in spirituösen Tincturen aufgelöst, als auch äusserlich gebraucht.

Von dem weissen Peruvianischen Balsam nimmt man, wie bereits erwähnt worden ist, an, dass er gleichfalls von *Myroxylon peruiferum* herstamme, und die Verschiedenheit beider Balsame durch die verschiedene Gewinnungsweise zu erklären sei, indem der weisse Balsam durch Einschnitte in den Baum, aus welchem er ausfliesst, der schwarze aber durch Auskochen erhalten werde.

Ruiz, Sprengel und Humboldt kennen nur einen Balsambaum, welcher durch freiwilliges Ausfliessen, seinem Standorte nach, den weissen Perubalsam und den Tolubalsam, durch Auskochen aber den schwarzen Perubalsam liefere. Richard und Nees v. Esenbeck geben an, dass *Myroxylon peruiferum* den weissen Perubalsam, *M. toluiferum* aber den Tolubalsam durch Ausfliessen liefere, dass aber beide Balsame einander so ähnlich seien, dass sie auf keine Weise unterschieden werden können, und dass beide nach dem Eintrocknen das *Opobalsamum siccum* geben. Ich besitze einen Balsam, unter dem Namen weisser Peruvianischer Balsam, welcher beinahe die Consistenz des venetischen Terpenthins, eine röthlichgelbe Farbe und einen angenehmen Geruch hat, welcher je-

Digitized by Google

doch sowohl von dem des schwarzen Perubalsams als dem des *Opobalsamum siccum* verschieden ist und sich dem des flüssigen Storax anschliesst, so dass ich, wenigstens hinsichts des vor mir habenden Balsams, der Meinung STOLTZE's beistimme, dass wahrscheinlich der schwarze und der weisse Perubalsam nicht von einem und demselben Baume herstammen, und dass auch der letztere von dem Tolubalsam verschieden sei.

* Balsamum Tolutanum. *Tolubalsam.*

Ein an der Luft erhärteter Saft des Myroxylon toluiferum RICHARD fil., *eines im südlichen Amerika einheimischen Baumes.*

Ein trocknes Harz, zwischen den Fingern geknetet erweichend, von gelbbräunlicher Farbe, aromatischem Geschmacke und benzoëartigem Geruche.

Myrospermum toluiferum A. RICH.
Synon. Toluifera Balsamum LINN.
Myroxylon toluiferum H. B. KUNTH.
Abbild. Pl. med. 322. G. u. v. SCHL. 279.

Durch die (1fächrige, 1samige) Frucht einer fremden Pflanze, die MILLER als zu *Toluifera* gehörig beschrieb, wurde man verleitet, *M. toluiferum* als eigene Gattung beizubehalten. Untersuchungen von RICHARD haben gezeigt, dass beide Bäume einer Gattung angehören.

Der Tolubalsambaum ist ein hoher schöner Baum, der auf den hohen Ebenen (Savannen) von Tolu bei Coropol und Villa Tecasuan im südlichen Amerika in grosser Menge wächst. Das ältere Holz hat eine dunkelrothe Farbe, ist fest und dauerhaft und verbreitet einen sehr angenehmen rosenähnlichen Geruch.

Aus diesem Baume erhält man durch Einschnitte, die man in der heissesten Tageszeit macht, den Tolubalsam, den man in Gefässen auffängt. Frisch hat er die Dicke des Terpenthins, eine schöne hellbraunröthliche Farbe. Wir erhalten ihn gewöhnlich eingetrocknet in kleinen Kürbisschalen als eine bräunlichgelbe oder auch röthlichbraune, spröde, harzige Substanz von sehr angenehmem, der Vanille und Benzoë ähnlichem Geruche und einem schwach aromatischen, etwas beissenden Geschmacke. Er führt dann den Namen *Opobalsamum siccum*, schmilzt in der Wärme sehr leicht und läuft dann in eine Masse zusammen; schon mit den Fingern lässt er sich eindrücken und im Munde erweichen. Auf glühenden Kohlen verbreitet er einen reinen, angenehmen Geruch, und es lässt sich eine etwanige Verfälschung mit Terpenthin oder Geigenharz dadurch erkennen. In 6 Th. Alkohol ist er vollkommen auflöslich; er vermischt sich leicht mit ätherischen, schwerer mit ausgepressten Oelen. Mit Wasser destillirt giebt er wenig flüchtiges Oel, und ein Wasser, welches Benzoësäure (Zimmtsäure) enthält; letztere sublimirt sich auch bei fortgesetzter Destillation. (PLANCHE in TROMMSD. J. XVIII. 1. S. 394.)

Dieser Gehalt an Benzoësäure (?) ist nach TROMMSDORFF (N. J. II. 1. S. 80) eben so bedeutend wie bei der Benzoë selbst, und 100 Th. bestehen aus: Harz 88, Benzoësäure 12 und flüchtigem Oele 0,2.

Baryta sulphurica nativa. *Natürlicher schwefelsaurer Baryt.*

(Spathum ponderosum. *Schwerspath.* Terra ponderosa. Sulphas baryticus nativus.)

Ein Stein in weissen, blättrigen, schweren Stücken, aus Baryt

Digitized by Google

und Schwefelsäure bestehend, in Wasser völlig unauflöslich. Es müssen die mit fremdartigen Substanzen weniger verunreinigten Stücke ausgesucht werden.

Der Schwerspath wurde lange für schwefelsaure Kalkerde gehalten, bis SCHEELE die Baryterde entdeckte. Er kommt im Mineralreiche häufig, in den Bergwerken des Harzes, in Sachsen und an vielen andern Orten, und verschieden krystallisirt vor, gewöhnlich in geschoben vierseitigen Tafeln; er hat ein spec. Gew. von 4 bis 4,47, besteht aus 65,643 Baryt und 34,357 Schwefelsäure und ist zusammengesetzt aus 1 At. Baryt und 1 At. Schwefelsäure, erhält also die Zahl $\dot{Ba}\ddot{S} = 1458{,}045$. Er ist im Wasser, selbst wenn er freie Säure enthält, unauflöslich, löst sich in kochender concentrirter Schwefelsäure auf, woraus er beim Erkalten in Nadeln anschiesst. Künstlich wird dieses Salz immer da erzeugt, wo Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz mit Baryt oder einem Barytsalze im aufgelösten Zustande in Berührung kommt. Diese grosse Verwandschaft der Schwefelsäure zur Baryterde macht die Barytsalze zu den vorzüglichsten Reagentien auf Schwefelsäure, indem, wo diese vorhanden ist, sogleich durch erstere ein in Wasser und Säuren unauflöslicher Niederschlag erzeugt wird. Aus eben diesem Grunde bedient man sich bei chemischen Untersuchungen der Barytsalze, um die Schwefelsäure quantitativ zu bestimmen, indem sich aus dem Gewichte des getrockneten Niederschlags nach dem oben angegebenen Verhältnisse der Bestandtheile des Schwerspaths leicht der Gehalt an Schwefelsäure berechnen lässt. BERZELIUS macht auf den hierbei oft stattfindenden Umstand aufmerksam, dass die gefällte schwefelsaure Baryterde nicht niedersinkt, und dass sie mit durch das Filtrum läuft, wenn man die Flüssigkeit abzufiltriren versucht. Dieses ereignet sich vorzüglich, wenn die Fällung in neutralen Flüssigkeiten von einer gewissen Concentration geschieht, und es findet nicht statt, wenn die Flüssigkeit sehr verdünnt oder wenn sie sauer ist, und auch nicht, wenn sie sehr stark concentrirt ist. Die Gegenwart eines Natronsalzes trägt in hohem Grade zu diesem übeln Umstande bei. Hat die schwefelsaure Baryterde einmal diesen Zustand angenommen, so hilft weder Zusatz von Säure, noch die Abdampfung der Masse zur Trockenheit und Wiederauflösung derselben etwas. Die Säure coagulirt wohl das Gemenge, sobald aber der Niederschlag ausgewaschen werden soll, so geht er wieder durch das Papier.

In der Pharmacie wird der natürliche Schwerspath zur Darstellung der Barytsalze gebraucht. Man muss hierzu die Stücke aussuchen, welche vollkommen weiss, nicht mit Quarz und Metalltheilen verunreinigt sind und an Säuren nichts Auflösliches abgeben. Damit er mürbe werde und sich leichter pulvern lasse, glüht man ihn und löscht ihn glühend in kaltem Wasser ab. Wird er mit Kohle geglüht, so wird die mit der Baryterde verbundene Schwefelsäure zersetzt, nämlich der Sauerstoff ihr und zugleich der Baryterde durch den Kohlenstoff entzogen und Schwefelbaryum gebildet. In strenger Weissglühhitze schmilzt der Schwerspath zu einem weissen Email. Kohlensaure Alkalien entziehen ihm nur unvollkommen die Schwefelsäure und zersetzen ihn sowohl auf trocknem als auf nassem Wege nur unvollständig.

Die Barytsalze wirken auf den Organismus höchst nachtheilig und giftig ein, mit Ausnahme der schwefelsauren Baryterde, welche wegen ihrer Unlöslichkeit keine solche Wirkung äussert, daher denn auch bei etwanigen Vergiftungen durch Barytsalze ein schwefelsaures Salz, z. B. das Glaubersalz, das geeignetste Gegenmittel ist, durch welches nämlich der unschädliche Schwerspath gebildet wird.

Digitized by Google

Baryum chloratum. *Chlorbaryum.*

(Baryta muriatica. *Salzsaurer Baryt.* Terra ponderosa salita. Chlorum [Chloretum] Baryi cum Aqua.)

Nimm: Geglätteten *natürlichen schwefelsauren Baryt zwei Pfund.*
Aufs Feinste gepulverte *Pflanzenkohle ein halbes Pfund.*
Leinöl drei Unzen.

Aufs Innigste gemischt trage sie in einen völlig damit anzufüllenden Tiegel, welcher mit einem Deckel zugedeckt wird. Sie werden bei einem zuerst gelinderen, hernach stärkeren Feuer drei Stunden hindurch gebrannt. Nachdem der Tiegel erkaltet ist, werde die Masse herausgenommen und in ein feines Pulver gebracht, und, nachdem *eine Unze* davon zurückbehalten, mit

Acht Pfunden gemeinen Wassers

gemischt. Der erwärmten Mischung werden allmählig hinzugesetzt

Zwanziy Unzen Chlorwasserstoffsäure,

oder so viel, dass die Säure, nach beendigter Gasentwickelung, ein wenig vorwalte. Filtrire, wasche den Rückstand sorgfältig aus und setze der bis auf drei Pfund abgedampften Flüssigkeit von der aus der anfänglich zurückbehaltenen *einen Unze Schwefelbaryum* und *sechs Unzen Wasser* bereiteten und filtrirten Auflösung so viel hinzu, als hinreichend ist, um die eingemischten Metalle vollständig abzusondern.

Die filtrirte Flüssigkeit werde zur Trockne abgedampft. Die zurückbleibende Masse löse in *drei Theilen destillirten Wassers* auf und setze so viel *Chlorwasserstoffsäure* hinzu, dass diese ein wenig vorwalte. Die von Neuem filtrirte Flüssigkeit werde in Krystalle gebracht, welche gesammelt, ausgewaschen und gut getrocknet aufbewahrt werden.

Es seien weisse, durchscheinende Krystalle, an der Luft nicht feucht werdend, in zwei und einem halben Theile kalten und in anderthalb Theilen warmen Wassers, in höchst rectificirtem Weingeiste sehr schwer löslich, frei von Strontian und Metallen.

Eine Schwefelverbindung aus der Baryterde war schon im Jahre 1602 als bononischer Leuchtstein bekannt, dessen Beschaffenheit aber erst nach Entdeckung des Baryts erkannt werden konnte. Scheele war der Erste, welcher 1774 die Baryterde, die von ihm im Braunsteine gefunden wurde, als eine eigenthümliche unterschied, und welche Gahn 1775 als einen Bestandtheil des Schwerspathes nachwies. Scheele stellte im Jahre 1775 den salzsauren Baryt dar durch Auflösen des kohlensauren Baryts in Salzsäure. Den kohlensauren Baryt hatte er sich durchs Glühen des Schwerspaths mit Kohle und Honig Zerlegung der Schwefelverbindung durch Salzsäure und Wiederzerlegung der dadurch entstandenen Auflösung von salzsaurem Baryt mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali bereitet. Bergman liess den Honig weg und wandte Salpetersäure zur Zerlegung der Schwefelverbindung an. Wiegleb wandte 1783

Digitized by Google

die schon von MARGGRAF empfohlene Methode an, den Schwerspath durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali zu zersetzen, den entstandenen kohlensauren Baryt mit Salzsäure auszuziehen und durch Verdunsten der Auflösung salzsauren Baryt zu gewinnen. ILSEMANN gab 1788 an, den nach WIEGLEB's Vorschrift erhaltenen eisenhaltigen salzsauren Baryt in der Auflösung mit ätzendem oder kohlensaurem Baryt zu sieden und ihn dadurch vom Eisen zu reinigen, welches Verfahren auch HOFFMANN 1792 empfahl. Fast zu gleicher Zeit suchte WESTRUMB einen reinen salzsauren Baryt dadurch zu bereiten, dass er den salzsauren Baryt so lange der Glühhitze in einem Schmelztiegel aussetzte, als er raucht, wodurch alle beigemischte, mit der Salzsäure verbundene Metalle, als Mangan, Eisen, Kupfer, Spiessglanz und Arsenik, theils verflüchtigt, theils in Wasser unauflöslich würden, so dass nun die rückständige Salzmasse nach dem Auflösen in destillirtem Wasser, Filtriren und Krystallisiren rein dargestellt werden könnte. 1796 machte KIRCHHOF bekannt, dass der Schwerspath durch blosses wiederholtes Sieden mit kohlensaurem Kali zerlegt und ganz in kohlensauren Baryt verwandelt werden könnte, was von mehreren Chemikern, als LOWITZ, KLAPROTH und DÖRFFURT, sehr praktisch und brauchbar befunden wurde. VAN MONS schlug wieder 1797 vor, den Schwerspath durchs Schmelzen mit Kali und dem vierten Theile Kohle zu zerlegen. GÖTTLING kochte den gepulverten Schwerspath zur Entfernung aller metallischen Theile mit Salzsäure. FISCHER bereitete erst krystallisirten salpetersauren Baryt, zerlegte diesen mit kohlensaurem Ammoniak und löste den erhaltenen kohlensauren Baryt in Salzsäure auf. TROMMSDORFF schlug 1804 wieder als die einfachste und kürzeste Methode vor, den durch Salzsäure von Eisenoxyd gereinigten Schwerspath blos mit Kohlenpulver 2 Stunden weissglühen zu lassen, den Rückstand mit Salzsäure auszuziehen und zu krystallisiren. 1803 stellte derselbe Chemiker mehrere Versuche an über die von DAESSEN gemachte Erfahrung, dass durch das Schmelzen des salzsauren Kalks mit Schwerspath eine Austauschung der Bestandtheile beider Salze stattfinde und dadurch salzsaurer Baryt gebildet werde, und fand diese Angabe bestätigt.

BUCHOLZ beschäftigte sich 1804 gleichfalls mit diesem Gegenstande und mittelte ein vortheilhaftes Verfahren aus, auf diesem Wege salzsauren Baryt zu bereiten. 2 Th. Schwerspath und 1 Th. salzsaurer Kalk (Chlorcalcium) werden genau gemengt und in einem Tiegel bei Rothglühhitze eine Stunde oder überhaupt so lange geschmolzen, bis eine Probe, an einen feuchten Ort gelegt, nicht mehr feucht wird. Die ausgegossene und gepulverte Masse wird mit ihrem 6—8fachen Gewichte heissen Wassers übergossen und unter fleissigem Umrühren einige Male aufgekocht, dann schnell durch ein genässtes dichtes leinenes Colatorium gegossen, der Rückstand nochmals ebenso mit heissem Wasser behandelt und die klare Flüssigkeit zum Krystallisiren befördert. Enthalten die Krystalle metallische Beimischungen, so bringt man sie in glühenden Fluss und krystallisirt aufs Neue. Durch das Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Baryt mit salzsaurem Kalk (Chlorcalcium) entstehen nämlich schwefelsaurer Kalk und salzsaurer Baryt (Chlorbaryum), welches letztere Salz durch Umkrystallisiren rein erhalten werden kann.

Die Herausgeber der vorigen preussischen Pharmakopöe schrieben vor, 1 Th. Schwerspath mit 2 Th. kohlensaurem Kali in einem zinnernen Kessel mit 4 Th. Wasser eine Stunde lang unter fortwährendem Umrühren zu kochen, die rückständige Erde gut abzuwaschen und dann durch verdünnte Salzsäure den durch gegenseitige Zersetzung entstandenen kohlensauren Baryt auszuziehen, indem das schwefelsaure Kali in der abgegossenen Flüssigkeit aufgelöst sich befand. Die Einwirkung des kohlens. Kali's auf den Schwerspath ist indessen

Digitized by Google

beschränkt, daher man diese Methode als nicht vortheilhaft verlassen hat. Besser ist es, das Kali mit dem gepulverten Schwerspath so stark zu glühen, dass die Masse in einen dünnen feurigen Fluss geräth, die man in einen trocknen eisernen Kessel ausgiesst, nach dem Erkalten pulvert und auskocht, bis das Wasser nichts mehr annimmt. Der Rückstand ist nun grossentheils kohlensaurer Baryt, welcher von dem unzersetzten schwefelsauren Baryt durch Salzsäure ausgezogen und getrennt wird.

Düflos (Trommsd. Taschenb. 1825. S. 26) hat vorgeschlagen, 4 Th. Schwerspath, 3 Th. Chlorcalcium, ½ Th. Eisenfeile und eben so viel Kohle innig gemengt bis zum ruhigen Fliessen der Masse zu glühen, was er später (Brandes' Archiv XXXVI. S. 276) dahin abgeändert hat, dass auf 6 Th. Schwerspath und 4 Th. Kohle 4½ Th. wasserfreies schwefelsaures Natron zugesetzt werden; das sich bildende leichtflüssige Schwefelnatrium befördert das Schmelzen der Masse. Eliason (Trommsd. N. J. X. 1. S. 33) giebt an, dass man ein Gemenge von 4 Th. feingepulvertem Schwerspath (der vorher mit Salzsäure gereinigt worden), 4 Th. rohem Weinsteine und 2 Th. rohem Salpeter in einen bis zum Rothglühen erhitzten Tiegel nach und nach eintragen und verpuffen lassen soll, wohl umrührt, 5—10 Minuten lang glühen lässt und dann die Masse mit Wasser aussüsst. Das Ungelöste wird mit Salzsäure ausgezogen. Diese Vorschriften scheinen indessen nicht besondere Vortheile zu gewähren. Eine sehr gute Vorschrift hat Liebig gegeben; nach ihm muss Kohle in einem grösseren Verhältnisse zugesetzt werden, da der Sauerstoff nicht als Kohlensäure, sondern als Kohlenoxyd entweicht. Wendet man auf 4 Th. Schwerspath (was auch von der schwefels. Strontianerde gilt) 1 Th. Kohle an, so reicht schon gewöhnliche Rothglühhitze zur Reduction hin, und man hat nicht einmal nöthig, die Masse in einen Tiegel zu bringen. Man stösst das Gemenge von Kohle und Schwerspath mit Mehlkleister zu einem Teige an, den man in längliche Cylinder formt und gut trocknet, schichtet nun diese Cylinder in einen gewöhnlichen Windofen mit Holzkohlen, mit der Vorsicht, dass zwischen der untersten Schicht und dem Roste eine wenigstens fusshohe Lage Kohlen befindlich ist. Man schüttet dann einige glühende Kohlen obenauf und lässt das Ganze fortbrennen, bis der Ofen in voller Gluth ist. Den obern Theil bedeckt man nun mit Asche und Backsteinen, schliesst alle Züge des Ofens zu und lässt erkalten. Nach 5 bis 6 Stunden kann man die Cylinder herausnehmen und man wird die ganze Masse in Schwefelbaryum verwandelt finden. Nach dieser Methode kann man leicht und mit ganz unbedeutenden Kosten sich 30—50 Pfund Schwefelbaryum verschaffen.

Der auf die eine oder die andere Art bereitete salzsaure Baryt wird nun mehr oder weniger fremde Beimischungen enthalten, als Kalk-, Talk- und Strontianerde, so wie metallische Beimischungen, welche sämmtlich dadurch entfernt werden, dass man der Auflösung des salzsauren oder salpetersauren Baryts etwas gebrannte Baryterde zusetzt und sie damit aufsieden lässt; alle diese Beimischungen werden dadurch zersetzt und können mit der unaufgelöst gebliebenen ätzenden Schwererde von der nun völlig reinen Barytsalzauflösung durch Abdampfen, Wiederauflösen der Salzmasse in Wasser und Filtriren geschieden werden. Man kann auch die Salzauflösung zur Trockenheit abrauchen und den Rückstand glühen, wodurch ein etwaniger Eisengehalt in basisch salzsaures Eisenoxyd umgeändert wird; die geglühte Masse wird jetzt wieder in Wasser aufgelöst und das Eisenoxyd durch Filtration geschieden; die filtrirte Flüssigkeit wird zur Krystallisation abgeraucht, die Krystalle werden zerrieben und mit Alkohol digerirt, um salzsauren Kalk und salzsaures Strontian wegzuschaffen. Man kann auch zur Abscheidung des Eisens die von Oenicke angegebene Methode befolgen, die darin besteht, dass man die zur Zersetzung des Schwefel-

Digitized by Google

baryums erforderliche Menge Salzsäure mit Wasser verdünnt, $^1/_8$ davon zurückstellt und nun die Auflösung des Schwefelbaryums in die Säure giesst, so dass das erstere etwas vorwaltet, was sich an der gelblichen Farbe der Flüssigkeit erkennen lässt; hierdurch wird das Eisen vollständig als Schwefeleisen gefällt. Ist der Ueberschuss an Schwefelbaryum grösser als nöthig, so setzt man noch von der zurückgestellten Säure etwas zu, jedoch so, dass diese nicht vorwaltend wird. Das überschüssige Schwefelbaryum wird beim Abdampfen der Flüssigkeit an der Luft zersetzt und fällt endlich als schwefelsaurer Baryt zu Boden. Auf 10 Th. Schwefelbaryum braucht man 12—12$^1/_2$ Th. Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und erhält 13—14 Th. Chlorbaryum. Diese Reinigungsmethoden wendet man im Kleinen an, im Grossen kann das Salz durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt werden.

Der Schwerspath ist nicht selten strontianhaltig, und vorzüglich ist es der vom Harze; oft bricht er auch mit Arsenik, Blei und Kupfer. Man muss daher zur Bereitung des salzsauren Baryts nur sehr weisse und keine bläulichen Stücke anwenden, auch darf man, besonders des Arseniks wegen, das Glühen niemals verabsäumen.

Wir kommen nun zu der von unserer Pharmakopöe gegebenen Vorschrift. Nach derselben werden 4 Th. Schwerspath mit 1 Th. Kohlenpulver und $^1/_2$ Th. Leinöl gemischt und in einem vollgefüllten bedeckten Tiegel geglüht. Der Schwerspath muss so fein als möglich gepulvert sein, damit er mit der reducirenden Kohle in die vielfachste Berührung komme. Um dieses zu befördern, wird der Schwerspath zuerst mit dem Leinöle zusammengerieben und dann erst mit dem Kohlenpulver gemischt; durch die bei der Zerstörung des Leinöls durch die Hitze zurückbleibende, aufs Höchste fein zertheilte Kohle werden die Berührungspunkte des Schwerspaths mit derselben sehr vermehrt. Beiden Bestandtheilen des schwefelsauren Baryts, der Schwefelsäure und dem Baryt, wird durch die Kohle in der Hitze der Sauerstoff entzogen, welcher mit dem Kohlenstoffe verbunden als Kohlenoxydgas und nur zum geringen Theile als Kohlensäuregas entweicht, wogegen nun die reducirten Radicale, Schwefel und Baryum, sich vereinigen und Schwefelbaryum bilden. Hierzu bedarf es aber einer anhaltenden, allmählig gesteigerten Hitze. Wegen der entweichenden Gasarten darf der Tiegel nur leicht bedeckt sein.

Die erkaltete Masse wird zu einem feinen Pulver zerrieben, ein kleiner Theil davon in einem luftdicht verschlossenen Glase zurückgestellt und das Uebrige mit Flusswasser übergossen. Man erwärmt die Mischung, wodurch die auflösende Einwirkung des Wassers auf das gebildete Schwefelbaryum befördert wird, und setzt dann sogleich, damit nicht das Schwefelbaryum durch den Sauerstoff der Luft oxydirt und wieder zurück in schwefelsauren Baryt verwandelt werde, Chlorwasserstoffsäure in kleinen Antheilen hinzu, damit nicht durch zu rasche Gasentwickelung ein Uebersteigen der Flüssigkeit herbeigeführt werde, und fährt damit so lange fort, bis auf den Zusatz von Säure keine Gasentwickelung mehr erfolgt und die Flüssigkeit eine deutlich saure Reaction angenommen hat. Aus der unfiltrirten Mischung wird weder der unzersetzt gebliebene Schwerspath noch die überschüssige Kohle von der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, sondern nur das Schwefelbaryum wird durch dieselbe in der Art zersetzt, dass Chlor und Baryum sich zu einem in Wasser auflöslichen Salze, dem Chlorbaryum, verbinden, Wasserstoff und Schwefel aber zu dem gasförmig entweichenden Schwefelwasserstoffe zusammentreten. In dem Masse, wie diese Gasart in der Flüssigkeit erzeugt wird, werden durch dieselbe diejenigen metallischen Beimischungen, die zuweilen in dem natürlichen Schwerspathe vorkommen, wie Arsenik, Blei und Kupfer, welche nämlich auch aus sauren Auflösun-

Digitized by Google

gen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, als Niederschlag ausgeschieden, jedoch nicht das Eisen, Mangan, welche zu denjenigen Metallen gehören, die nur durch Schwefelbasen in Schwefelmetalle verwandelt und als solche niedergeschlagen werden. Daher wird jetzt die Flüssigkeit von dem reichlichen Bodensatze abfiltrirt, dieser ausgewaschen, das Fluidum durch Abdampfen eingeengt und hierauf zu derselben von der filtrirten Auflösung des zurückbehaltenen Schwefelbaryums so lange hinzugesetzt, bis hierdurch nichts mehr gefällt wird. Man filtrirt dann wieder die Flüssigkeit und dampft zur Trockne ab, wobei das etwa überschüssig zugesetzte Schwefelbaryum wieder zu Schwerspath oxydirt wird. Die rückständige Masse wird in 3 Th. destillirten Wassers aufgelöst, mit etwas Salzsäure versetzt, so dass diese vorwaltet, dann nochmals filtrirt und zur Krystallisation befördert. Wenn, wie dies nicht selten der Fall ist, der natürliche Schwerspath schwefelsauren Strontian enthält, so wird dieser dieselben Umbildungen erfahren, wie der schwefelsaure Baryt, und es wird in der wässrigen Auflösung der Salzmasse neben Chlorbaryum sich auch Chlorstrontium befinden, da dieses Salz ebenfalls in Wasser leicht auflöslich ist. Dasselbe zeigt aber das abweichende Verhalten, dass es in saurem Wasser viel weniger auflöslich ist und daher durch Salzsäure aus seiner Auflösung ausgefällt werden kann, was bei dem Chlorbaryum zwar auch eintritt, jedoch in geringerem Grade, so dass nicht zu viel Chlorwasserstoffsäure zugesetzt werden darf. Die gesammelten Krystalle werden abgewaschen, getrocknet und aufbewahrt.

Das Chlorbaryum bildet völlig weisse, durchsichtige, geschoben vierseitige Tafeln, oft mit abgestumpften Ecken, bei schnellem Verdunsten nur kleine schuppige Krystalle, hat einen unangenehm bittern und scharf salzigen Geschmack, wirkt ekelerregend und giftig. In der Luft bleibt es unverändert, beim Brennen verliert es sein Krystallwasser, ohne sich in der Farbe zu verändern. Im geschmolzenen Zustande ist es zusammengesetzt aus 1 At. Baryum (Ba = 856,88) und 1 Doppelat. Chlor (Cl = 442,650), erhält also die Zahl Ba Cl = 1299,530, und besteht, hieraus berechnet, aus 66 Baryum und 34 Chlor. Das krystallisirte Salz ist Ba Cl + 2$\dot{H}$ = 1524,488, und besteht aus 56,21 Baryum, 29,03 Chlor und 14,76 Wasser. Betrachten wir dieses Salz nach der ältern Ansicht als salzsauren Baryt, so besteht es aus 73,63 Baryt und 26,37 Chlorwasserstoffsäure. 100 Th. Wasser von 0° Temperatur lösen 32,62 Th. wasserfreien Chlorbaryums auf und für jeden Grad darüber 0,2711 Th. Von dem krystallisirten lösen 100 Th. Wasser bei + 15° C. = 12° R. 43,5 Th. auf, und beim Kochpunkte der gesättigten Auflösung, der auf 105,5° C. = 84,4° R. fällt, 78 Th. In mit Chlorwasserstoffsäure vermischtem Wasser ist es weniger auflöslich, und in concentrirter Chlorwasserstoffsäure unauflöslich, und kann dadurch aus seiner Auflösung in Wasser in bedeutender Menge niedergeschlagen werden. Es löst sich in Spiritus, aber wasserfreier Alkohol nimmt davon nur $\frac{1}{400}$ seines Gewichts auf. Wird kaustische Baryterde in Chlorwasserstoffgas gebracht, so wird die Erde glühend und scheint zu brennen, indem sich das Chlor der Säure mit dem Baryum und ihr Wasserstoff mit dem Sauerstoffe der Erde zu Wasser verbindet, welches sich auf der innern Seite des Glasgefässes, worin der Versuch geschieht, condensirt.

Ein reines Chlorbaryum muss sich in 3 Th. kalten Wassers auflösen, die Auflösung muss farblos sein und darf durch Aetzammoniak nicht gefällt werden. Eisen wird in braunen Flocken niedergeschlagen, Kupfer giebt der Auflösung eine blaue Farbe; auch werden durch Galläpfeltinctur, Blutlaugensalz und Schwefelwasserstoffwasser solche metallische Beimischungen angezeigt werden. Das Ammoniak muss aber vollkommen ätzend sein; auch kann man nur nach der Erscheinung während des ersten Augenblicks urtheilen, denn sowie Ammoniak

Digitized by Google

Kohlensäure anzieht, so schlägt es kohlensauren Baryt nieder. Die Krystalle dürfen ferner nicht feucht werden, sonst enthalten sie Chlorcalcium. Wenn der damit digerirte Alkohol von 76—80 Proc. angezündet mit Purpurflamme brennt, so enthalten sie Chlorstrontium; die Verunreinigungen mit diesen Chlorüren lassen sich also durch Digestion mit recht starkem Alkohol entfernen. Wenn nun auch das Chlorstrontium nach GMELIN's Versuchen nicht giftig wirkt, so kann es doch auch als Heilmittel nicht das Chlorbaryum ersetzen. Eine geringe Menge Mangan giebt sich dadurch zu erkennen, dass der aus der Auflösung des Chlorbaryums durch Aetzlauge erzeugte weisse Niederschlag an der Luft sich bräunlich färbt. Sollte Kochsalz beigemengt sein, so lässt sich dies zum Theil schon an der würfligen Form der Krystalle, noch sicherer aber dadurch erkennen, dass, wenn man die Auflösung mit Schwefelsäure im Ueberschusse versetzt, nach dem Verdampfen und Erhitzen der vom gebildeten Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit ein Rückstand bleibt, wogegen das reine Chlorbaryum, vollständig zersetzt, als Schwerspath gefällt wird, so dass nur Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure in der Flüssigkeit bleiben, welche in der Hitze völlig verdampfen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Das Chlorbaryum, der salzsaure Baryt, wird in destillirtem Wasser aufgelöst innerlich gegeben, in geringen Dosen, wobei Behutsamkeit nöthig ist; da alle Barytsalze, mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts, giftig wirken, aus welchem Grunde denn auch das geeignetste Gegengift für den kohlensauren Baryt verdünnte Schwefelsäure, und für die auflöslichen Barytsalze das schwefelsaure Natron ist. Bei der Verordnung darf es nicht mit schwefelsauren, kohlensauren, phosphorsauren und bernsteinsauren Salzen vermischt werden. In der analytischen Chemie ist dieses Salz das empfindlichste Reagens für Schwefelsäure, dieselbe mag frei oder gebunden sein, indem immer Baryt und Schwefelsäure den unauflöslichen Schwerspath bilden.

Bdellium. *Bdellium.*

Heudelotia africana A. RICHARD.

Synon. Amyris Nictout Adans.

Abbild. Flore de Senegambie. I. 450.

Syst. sexual. Cl. VIII. Ord. 1. Octandria Monogynia.

Ord. natural. Terebinthaceae.

Ueber die Abstammung des Bdelliums hat sehr lange Ungewissheit geherrscht. LAMARCK hatte es von *Daucus gummifer*, SPRENGEL von *Borassus flabelliformis* abgeleitet, welche letztere Angabe aber VIREY (BRAND. Arch. XIX. 267) für zweifelhaft erklärte. Andere gaben bald *Lontarus domestica*, bald eine Species von *Rhus*, bald von *Amyris* als Mutterpflanze an, und diese letztere Angabe hielt BONASTRE (Pharmaceut. Centralbl. 1833, 105) in Folge der Untersuchung der Producte des Pflanzenreichs, welche sich in den Särgen der ägyptischen Mumien vorfinden, besonders für wahrscheinlich. Die oben genannte Pflanze, die schon ADANSON als die Mutterpflanze des Bdelliums bezeichnet hatte (Annal. d. Pharm. 1832. XVII. 320), ist ein dorniger Strauch, nur 8 bis 10 Fuss hoch, mit achselständigen, dornig zugespitzten Aesten. Das hiervon gesammelte Bdellium erhalten wir in Stücken von unbestimmter Form und verschiedener Grösse, bis zu der einer Wallnuss und darüber. Es ist gelb, röthlichgelb, braun, selbst schwarzbraun. Die hellen Stücke sind durchscheinend. Der Bruch ist uneben, wachsglänzend. Es ist ziemlich spröde. Spec. Gew. 1,374. Es hat einen schwachen, der Myrrhe ähnlichen Geruch, einen

Digitized by Google

scharfen, bittern Geschmack und klebt stark an den Zähnen. Es kommt mit Myrrhe und wohl auch mit arabischem Gummi vermischt vor.

Weingeist und Wasser nehmen nur einen Theil desselben auf; in Kalilauge aber ist es gänzlich auflöslich. Im Feuer erweicht es, fliesst, entzündet sich und brennt unter Verbreitung eines angenehmen Geruches. Nach einer Analyse von PELLETIER besteht es aus 59 Harz, 9,2 Gummi, 30,6 Traganthstoff, 1,2 flüchtigem Oele und Verlust.

Das Bdellium, bei uns kaum noch im Gebrauche, wird nach VIREY von den arabischen Aerzten häufig angewandt.

Benzoë. *Benzoë.*

(Asa dulcis. *Wohlriechender Asand.*)

[Styrax Benzoin Dryand. Styraceae.]

Ein Harz in weissen kleinen Stücken von Fettglanz, die einer rothbraunen zerreiblichen Masse eingesprengt sind, oder aus solchen Kuchen, oder aus mit rothgelben glänzenden Rinden zusammengebackenen Körnern, von eigenthümlichem, sehr angenehmem Geruche, in höchstrectificirtem Weingeiste, mit Zurücklassung der fremdartigen Materien, leicht auflöslich. Die beste ist die, welche man aus einer sehr grossen Menge weisser Kuchen zusammengesetzt findet. Es ist der aus der Rinde ausfliessende verhärtete Saft des im ferneren Ostindien, vorzüglich auf den Inseln Sumatra und Borneo, wachsenden Baumes.

Styrax Benzoin DRYAND. *Benzoë-Storax.*

Synon. Benzoin offic. HAYNE.

Abbild. HAYNE. XI. 24. Pl. med. 211.

Syst. sexual. Cl. X. Ord. 1. Decandria Monogynia.

Ord. natural. Styraceae.

Dieser Baum soll gegenwärtig auch in Sumatra angebaut werden. Er erreicht eine mittlere Höhe und sein Stamm ungefähr die Dicke eines Mannes. Die Aeste bilden eine schöne Krone; die Rinde ist graubraun, das Holz hart und dicht. Die Blätter sind kurzgestielt, oval-länglich, 5—6 Zoll lang, in eine lange Spitze ausgezogen, ganzrandig, auf der obern Seite dunkelgrün und glatt, auf der untern mit weissem dichten Filze bedeckt, mit deutlichen grünbraunen Nerven. Die weissen Blüthen stehen in den Blattwinkeln in traubigen Rispen, bisweilen fast so lang wie die Blätter, Kelch abgestutzt-glockig, undeutlich, 4—5zähnig. Krone weiss, mit kurzer Röhre und 4—5 schmalen Zipfeln. Die äussere Seite der Krone, sowie der Kelch, die Blüthenstiele und Stielchen und die hinfälligen Nebenblätter sind weissfilzig. 8—10 Staubgefässe von der Länge der Krone tragen auf flaumigen Staubfäden die einfächrigen, an der Basis verwachsenen linealen angewachsenen Antheren. Der einfächrige Fruchtknoten zottig-filzig. Der Griffel mit spitzer Narbe länger als die Staubgefässe. Die weisslich-braune, niedergedrückt kugelige, holzige Frucht enthält einen nussartigen, röthlich kastanienbraunen Samen mit 6 hellen Streifen; der Kern ochergelb, an der Seite mit einem silberweissen Flecke.

Aus diesem Baume wird durch Einschnitte, die man in die Rinde und in das Holz macht, das anfangs flüssige Benzoëharz gewonnen. Die beste Sorte, die sich durch ihre weisse Farbe und grössere Reinheit auszeichnet, wird von

Digitized by Google

5- und 6jährigen Stämmen gesammelt, deher man die ältern Bäume gewöhnlich ausrottet. Ein Stamm kann ungefähr 3 Pfund Benzoë liefern.

Die Benzoë kommt in grossen Stücken zu uns, an deren Oberfläche man noch die Eindrücke der Rohrmatten bemerkt. Sie ist ganz trocken, hart, leicht zerreiblich, von bräunlichrother, fleckenweise heller rother Farbe, und hat, je besser sie ist, um so mehr weisse Körner, gleichsam wie Mandeln der Gestalt und Grösse nach (Mandelbenzoë, *Benzoë amygdaloides*) eingesprengt, welche einen ebenen, etwas fettglänzenden Bruch haben und durchscheinend sind, während die Hauptmasse undurchsichtig, uneben von Bruche, matt und hin und wieder löchrig ist. Der Geschmack ist süsslich, harzig-balsamisch, der Geruch, besonders wenn sie gerieben oder angezündet wird, durchdringend angenehm, balsamisch-eigenthümlich. Spec. Gew. = 1,063. Die grossen, ganz undurchsichtigen, bräunlichen, schwärzlichen, nicht mit jenen weissen Körnern versehenen Stücke sind die *Benzoë in sortis*.

Seit einiger Zeit kommt eine Benzoë von Siam im Handel vor. Dieselbe besteht aus trocknen, meistens breitblättrigen, selten zusammengebackenen Stücken, aussen meistens nur gelb, seltner nur dunkler gefärbt, innen weiss, von starkem Benzoëgeruche. Ihr Gehalt an Benzoësäure ist gleich.

Die Benzoë verbrennt auf glühenden Kohlen unter Verbreitung eines dicken, weissen, stark und stechend riechenden, zum Husten reizenden Dampfes. Dieser Dampf ist Benzoësäure. Die Benzoë ist in Alkohol und Aether auflöslich, die Auflösung wird durch Wasser milchartig getrübt und das Harz niedergeschlagen. Die ätherischen und fetten Oele äussern auf die Benzoë keine Wirkung. Schwefelsäure bildet damit eine durchsichtige braune Auflösung, es sublimirt sich in der Wärme reine Benzoësäure, und bei lange genug fortgesetzter Digestion wird eine bedeutende Menge Kohle abgeschieden, aus welcher man durch Alkohol künstlichen Gerbestoff ausziehen kann. Auch Essigsäure löst die Benzoë in der Kälte auf. Wird Salpetersäure wiederholt darüber abgezogen, so bleibt ein Rückstand zurück, der mit Wasser eine blassgelbe, sehr bittere Auflösung giebt und sich wie künstlicher Gerbestoff verhält. Wässriges Ammoniak löst nur wenig, kochendes Wasser, Kali und Natron lösen mehr Benzoë mit brauner Farbe auf. (Suersen in Berl. Jahrb. 1806. S. 121.)

Nach einer Analyse von Bucholz (Trommsd. J. XX. 2. S. 73) bestehen 100 Th. Benzoë aus einem röthlichbraunen, durchsichtigen, spröden, auf dem Bruche glänzenden, in Weingeist und Aether leicht löslichen Harze 83,3; dem Perubalsam ähnlicher Materie 1,7; aromatischem in Wasser und Weingeist löslichen Princip 0,5; Benzoësäure 12,5; holzigen Resten und Unreinigkeiten 2.

John (Naturgeschichte des Succins u. s. w. 1816. II. S. 94) hat hiermit übereinstimmende Resultate erhalten, nämlich: flüchtiges Aroma; Harz 84,50; Benzoësäure 12,00; aromatisch-bittern Extractivstoff 0,50; wässrige Feuchtigkeit 0,25; holzige Gemengtheile 2,00; phosphors. und benzoës. Kalk, benzoës. Kali, Eisenoxyd und Manganoxyd 0,75.

Stoltze (Berl. Jahrb. XXV. 1. 1823. S. 55) sonderte die weissen und braunen Benzoëstücke möglichst sorgfältig von einander ab, und untersuchte beide besonders. Er löste sie in Weingeist von 75 Proc. auf, setzte eine sehr verdünnte und, so weit es ohne Abscheidung möglich war, mit Weingeist versetzte Lösung des kohlensauren Natrons bis zur genauen Sättigung hinzu, verdünnte hierauf mit dem gleichen Gewichte Wasser, wodurch das Ganze milchig wurde, und verdampfte dann den Weingeist, wodurch das Harz abgeschieden wurde. Aus den weissen Stücken der Benzoë erhielt Stoltze ein hellgelbes in Aether lösliches Harz und aus den braunen Stücken ein braunes in Aether un-

Digitized by Google

lösliches Harz. Aus der Lauge wurde durch Schwefelsäure die Benzoësäure ausgeschieden.

1000 Th. der weissen Benzoëstücke enthielten:	1000 Th. der braunen Benzoëstücke
ätherisches Oel	Spuren	Spuren
gelbes in absolutem Aether lösliches Harz	798,25	88,00
braunes, in absolutem Aether unlösliches Harz	2,50	697,25
reine Benzoësäure	198,00	197,00
Extractivstoff	000,00	1,50
zufällige Unreinigkeiten	000,00	14,50
Feuchtigkeit und Verlust	1,25	1,75
	1000,00	1000,00

Das Benzoëharz hatte die Eigenschaft, die Lösung des salzsauren Eisenoxyds grün zu färben. (Gallussäure und Gerbestoff konnten nicht abgeschieden werden.)

100 Th. in Weingeist gelöster guter Benzoë müssen 24 bis 26 Th. krystallisirten kohlensauren Natrons sättigen.

Als STOLTZE eine feine, mit mandelartigen Stücken reichlich durchsetzte Benzoë im Ganzen zerlegte, fand er in 1000 Th.: ätherisches Oel, Spuren; gelbes, in absolutem Aether lösliches Harz 274; braunes, in absolutem Aether unlösliches Harz 505,25; reine Benzoësäure 194,25; Extractivstoff 2,50; zufällige Unreinigkeiten 26; Feuchtigkeit und Verlust 1.

UNVERDORBEN (Pogg. Annal. 1829. XVII. 179) hat gezeigt, dass im Benzoëharze, ausser Benzoësäure und einer flüchtigen Materie, drei verschiedene, für sich darstellbare Harze enthalten sind, und VAN DER VLIET (Annal. d. Pharm. 1840. XXXIV. 177) hat diese Harze und ihre Verbindungen mit Bleioxyd näher untersucht. KOPP (Pharm. Centr.-Bl. 1845. 251) erhielt bei der Analyse der Benzoë nach der Methode von UNVERDORBEN:

Benzoësäure	14,0	14,5
In Aether lösliches Alphaharz	52,0	48,0
In Alkohol lösliches Betaharz	25,0	28,0
In kohlensaurem Natron lösliches Gammaharz	3,0	3,5
Braunes Harz	0,8	0,5
Unreinigkeiten	5,2	5,5
	100,0	100,0

Die weissen Thränen bestehen nur aus Alphaharz mit 8 bis 12 Proc. Benzoësäure, die braunen Theile enthalten alle drei Harze mit 15 Proc. Säure.

Die Benzoë wird in der geistigen Tinctur mit Wasser gemischt zum Waschen als Schönheitsmittel, um die Haut glatt und zart zu erhalten, gebraucht, vorzüglich dient sie aber als Räucherungsmittel und zur Bereitung der Benzoësäure.

Bismuthum. *Wismuth.*
(Marcasita.)

Das Wismuth ist ein schon in der Vorzeit bekannt gewesenes Metall, welches jedoch die Alten öfters mit Zinn und Blei verwechselten. AGRICOLA führte 1520 die Erze dieses Metalls an, aber STAHL und DUFAY zeigten zuerst, dass es ein eignes, von andern bestimmt verschiedenes Metall sei.

Es kommt meistens gediegen vor. Man findet es bisweilen mit Schwefel verbunden, und sehr selten oxydirt. Man erhält das Wismuth meistens aus dem gediegenen Wismuth, welches in Sachsen, Böhmen und Siebenbürgen vorkommt,

Digitized by Google

und zwar auf die Art, dass man das Erz zwischen Kohlen oder Holz erhitzt, wobei das Metall ausfliesst und in einer Grube unter dem Ofen gesammelt wird. Das auf diese Weise aus der Gangart ausgeschmolzene Metall kommt in den Handel, ist jedoch nicht rein, sondern enthält Arsen, Eisen und vielleicht auch andere Metalle. Es wird davon gereinigt, wenn man das Metall in Salpetersäure auflöst, die klare Auflösung mit Wasser mischt, welches das Wismuth im oxydirten Zustande als basisch-salpetersaures Salz abscheidet und die andern Metalle zurückbehält, worauf man den Niederschlag trocknet, mit etwas schwarzem Flusse mischt, und bei gelindem Feuer in einem Tiegel reducirt, wobei sich das Metall in einen Klumpen am Boden sammelt.

Wismuth ist weiss, hat beinahe das Ansehen von Antimon, aber einen Stich ins Rothe, und ist mehr bestimmt krystallinisch, nämlich von einem blättrigen Gefüge. Es hat vielen Glanz, ist spröde und kann leicht gepulvert werden; das reine Wismuth soll jedoch etwas biegsam sein. Spec. Gew. 9,83. Es ist leichtflüssiger als Blei, und fliesst bei + 249° C. = 199,2° R.; beim Erkalten zeigt es die auffallende Eigenschaft, im Augenblicke des Erstarrens, wie das Wasser, sich stark auszudehnen, so dass die äussere erstarrte Rinde beim Erstarren der innern Masse durchbrochen wird, ein noch flüssiger Theil heraustritt, und dann gleichfalls erstarrt. Daher zersprengt erstarrendes Wismuth ebenso die Gefässe, wie gefrierendes Wasser. In einer hohen Temperatur ist es flüchtig, und lässt sich in verschlossenen Gefässen überdestilliren; wobei es sich in Blättchen sublimirt; unter Zutritt der atmosphärischen Luft entsteht gelbes Wismuthoxyd, welches einen gelben Rauch bildet.

Eine Verfälschung des Wismuths mit Blei wird nach Elsner am besten auf die Weise erkannt, dass man gröblich zerstossenes Wismuth mit Salpetersäure von 1,21 spec. Gew. übergiesst und ohne Erwärmung bis zur vollendeten Einwirkung der Säure stehen lässt, worauf man zu der filtrirten sauren Auflösung einige Tropfen neutralen chromsauren Kali's setzt. Ist Blei vorhanden, so entsteht sogleich unauflösliches chromsaures Bleioxyd, das auch durch noch mehr zugesetzte Salpetersäure nicht aufgelöst wird; das chromsaure Wismuthoxyd ist dagegen in Salpetersäure leicht löslich. Nach Liebig ist jedoch das chromsaure Bleioxyd in Salpetersäure nicht unauflöslich, sondern nur schwerer auflöslich als das chromsaure Wismuthoxyd. Man kann aber beide Metalle einfacher und sicherer scheiden, wenn man in die kalte salpetersaure Auflösung gepulverte kohlensaure Kalkerde trägt; in der Kälte wird blos das Wismuthoxyd niedergeschlagen, wogegen das etwa vorhandene Bleioxyd in der Auflösung bleibt und durch Schwefelsäure niedergeschlagen werden kann.

Mit dem Sauerstoffe verbindet sich das Wismuth leicht und stellt drei Verbindungen dar:

1) Das Oxydul. Man erhält es, wenn das Wismuth bei gelinder Hitze in offener Luft geschmolzen wird. Schon bei gewöhnlicher Temperatur läuft das Metall auf der Oberfläche an und verwandelt sich allmählig in dieses rothbraune Suboxyd. Nach Vogel erhält man es durch Digestion des basisch-salpetersauren Wismuthoxydes in verschlossenen Gefässen mit überschüssigem Zinnchlorür; es bildet sich ein kohlschwarzes Pulver, welches mit kochendem Wasser ausgewaschen und im luftleeren Raume getrocknet werden muss. Es ist entzündlich, und verbrennt, fast wie Zunder, zu Wismuthoxyd. In heisser Chlorwasserstoffsäure ist es löslich; von verdünnter Salpetersäure wird es zerlegt in Oxyd, welches sich auflöst, und in metallisches Wismuth, welches als graues Pulver ungelöst zurückbleibt.

2) Das Oxyd. Es wird auf trocknem Wege gebildet, wenn Wismuth bis zur Weissglühhitze erhitzt wird, wobei es sich entzündet und mit einer kleinen

Digitized by Google

blauen Flamme brennt, die jedoch kaum merkbar ist. Es sublimirt sich das Oxyd als ein gelbes Pulver. Die beste Art aber, das Oxyd des Wismuths zu erhalten, ist, Wismuthmetall in Salpetersäure aufzulösen, die Auflösung mit Wasser niederzuschlagen und den Niederschlag zu glühen. Man erhält ein strohgelbes Oxyd, welches in stärkerer Hitze zu einem dunkelbraunen oder schwarzen, undurchsichtigen Glase schmilzt, das während des Erkaltens wieder heller wird, und eine gelbe Farbe annimmt. Im Schmelzen löst es Kieselsäure, Thonerde und Metalloxyde leicht auf. In ätzendem Kali ist es nicht löslich, eben so wenig in den kohlensauren Alkalien. Es ist $\dddot{Bi}$ = 2960,754, und besteht aus 89,87 Wismuth und 10,13 Sauerstoff.

3) Wismuthsäure. Bucholz und Brandes hatten gefunden, dass es eine höhere Oxydationsstufe des Wismuths gebe, indem dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickelte. Aug. Stromeyer stellte 1832 dadurch, dass er geglühtes Wismuthoxyd mit chlorigsaurem Natron kochte, ein schwarzes Oxyd dar, das aber noch unverändertes Oxyd, und wie Jacquelin 1837 zeigte, auch Alkali, und nach Arppe, 1841, Chlor oder chlorige Säure enthielt. Rein wird die Wismuthsäure nach Arppe durch folgendes Verfahren erhalten: Man tropft salpetersaures Wismuthoxyd in eine Lauge von kaustischem Kali, wodurch ein sehr fein zertheiltes Wismuthoxydhydrat niedergeschlagen wird, welches man nach beendigter Fällung mit dem überschüssigen Kalihydrat kocht, wohl auswäscht, und dann noch feucht mit einer warmen und concentrirten Lösung von Kalihydrat vermischt, dass sie beim Erkalten Krystalle absetzt. In dieses warme Gemenge leitet man Chlorgas, welches sogleich unter Entwickelung von Wärme absorbirt wird. Geschieht das Einleiten rasch, so erhält man in kurzer Zeit eine blutrothe Masse von schöner Farbe. Die geklärte Flüssigkeit ist ebenfalls roth gefärbt. Die ungelöste rothe Masse wird durch Waschen von der Mutterlauge befreit, aber man kann nicht den ganzen Gehalt von Alkali auswaschen, auch wenn das Waschen eine Woche lang fortgesetzt wird. Der rothe Körper enthält ausserdem chlorige Säure. Digerirt man ihn gelinde mit verdünnter Salpetersäure, so entwickelt sich chlorige Säure, während sich das Kali mit der Salpetersäure vereinigt. Das Ungelöste ist dann ein dunkelrother Körper, welcher aus Wismuthoxyd besteht, verbunden mit Wismuthsäure. Wäscht man ihn aus, und digerirt ihn weiter mit Salpetersäure von der Stärke, dass sie Wismuthoxyd auflösen kann, so wird das Wismuthoxyd ausgezogen, während die Wismuthsäure zurückbleibt, die man dann auswäscht und trocknet, worauf sie wasserhaltige Wismuthsäure ist. Dieselbe bildet ein heller rothgefärbtes Pulver, welches beim Erhitzen noch unter + 130° C. = 104° R. sein Wasser verliert, und braun wird. Darüber erhitzt entwickelt es Sauerstoffgas, indem sich während der Zersetzung mehrere Male seine Farbe verändert, dadurch, dass bestimmte Verbindungen von Wismuthsäure mit Wismuthoxyd entstehen, von denen eine nach der andern eine höhere Temperatur erfordert, um zersetzt zu werden. Zuletzt bleibt gelbes Oxyd zurück. Die Wismuthsäure ist $\dddot{Bi}$ = 3160,754, und besteht aus 84,181 Wismuth und 15,819 Sauerstoff.

Wismuth geht mit Schwefel und Phosphor Verbindungen ein.

Mit den Metallen verbindet sich das Wismuth leicht, und trägt öfters dazu bei, die Verbindung leichtflüssig zu machen. Man bedient sich in den Künsten des Wismuths zu verschiedenen leichtflüssigen Mischungen für Löthungen und Abdrücke. 8 Th. Wismuth, 5 Th. Blei und 3 Th. Zinn geben das leichtflüssige Metall (d'Arcet'sches Metall), welches bekanntlich beim Siedepunkte des Wassers schmilzt und über einem Lichte in einem Stücke steifen Papiers flüssig gemacht werden kann, ohne dass letzteres verbrennt. 1 Th. Wismuth, 5 Th. Blei und

Digitized by Google

3 Th. Zinn geben das sogenannte Bleigiesserloth. 177 Th. Zinn, 340 Th. Blei, 497 Th. Wismuth, welchen man nach dem Schmelzen in gelinder Hitze, nachdem man den Tiegel vom Feuer entfernt hat, unter beständigem Umrühren 404,26 Th. vorher erwärmtes Quecksilber zusetzt, geben nach Göbel ein Metallgemisch, welches noch bei + 62° R. vollkommen flüssig ist, bei + 54° aber weich und amalgamartig wird und erst bei + 48° erstarrt.

Mit den Säuren bildet das Wismuth farblose Salze, die durch Kupfer, Cadmium und Zink metallisch gefällt und durch Wasser meist in saure auflösliche und basische unauflösliche Salze geschieden werden, und in dieser Hinsicht macht das Wismuth einen Gegenstand der Pharmacie aus.

Bismuthum hydrico-nitricum. *Wasser-Salpetersaures Wismuth*
(Bismuthum nitricum praecipitatum. *Niedergeschlagenes salpetersaures Wismuth.* Subnitras bismuthicus *Basisch salpetersaures Wismuth.* Magisterium Bismuthi.)

Nimm: *Gepulvertes Wismuth sechzehn Unzen,*
Gereinigtes kohlensaures Natron zwei Unzen,
Gereinigten Schwefel zwei Drachmen.

Gemischt werden sie in einem bedeckten Tiegel eine Stunde hindurch geschmolzen, dann, nachdem der Tiegel erkaltet und zerbrochen worden ist, das Wismuth herausgenommen, und sorgfältig von den Schlacken gereinigt.

Von dem auf diese Weise
gereinigten und gröblich gepulverten *Wismuth* trage
zwei Unzen
in einen Kolben allmählig hinein, der
Sechs Unzen Salpetersäure
enthält, und setze nachher noch so viel Säure hinzu, dass das Wismuth, unter Mitwirkung von Wärme, völlig aufgelöst werde. Die Auflösung verdünne *mit der Hälfte destillirten Wassers*, filtrire sie durch gröblich zerstossenes Glas, und bringe sie in Krystalle. Von diesen
sorgfältig zerriebenen *Krystallen* werden *vier Unzen*
unter Reiben gemischt mit
Sechzehn Unzen destillirten Wassers,
die Mischung giesse in ein Gefäss, welches
Sieben Pfund heissen destillirten Wassers
enthält, und rühre gut um. Den davon entstandenen Niederschlag sondere sogleich auf einem Filtrum ab, süsse ihn nicht zu sehr aus und trockne ihn unter Vermeidung von Wärme. Bewahre ihn in gut verschlossenen Gefässen auf.

Es sei sehr weiss, glänzend, entweder ein Pulver oder ganz kleine Schuppen darstellend, weder durch Arsenik noch durch Schwefelsäure verunreinigt.

Digitized by Google

Dieses Präparat wurde von LEMERY, der gegen das Ende des 17. Jahrhunderts lebte, zur Erhaltung seiner Familie als Geheimmittel verkauft, und wurde seine Bereitungsweise erst im 18. Jahrhunderte bekannt. Man hielt es lange für reines Wismuthoxyd, bis VAL. ROSE und BUCHOLZ im Jahre 1802 die wahre Natur dieses Präparats kennen lehrten.

Das zur Bereitung dieses Präparats zu verwendende Wismuth soll nach Vorschrift unserer Pharmakopöe vorher durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und einem kleinen Zusatze von Schwefel gereinigt werden, um besonders das Arsen zu entfernen, welches beim Schmelzen mit Natron sich oxydirt und in die Schlacke eingeht, welche zum Theil auch von Schwefelmetallen, als Schwefelnatrium, Schwefeleisen u. s. w., gebildet wird. Von diesem gereinigten Wismuth werden zwei Unzen in einen Kolben eingetragen, welcher 6 Unzen reine Salpetersäure enthält, worauf, sobald die Reaction aufhört, man den Kolben im Sandbade erwärmt, und noch so viel Säure nach und nach zusetzt, bis alles Wismuth aufgelöst ist. Ist nämlich nicht Säure genug vorhanden, so scheidet sich etwas basisches Salz aus, welches verloren geht. Einige schwarze Flocken scheiden sich jederzeit aus, die aber Schwefelwismuth sind. Die zur Auflösung zu verwendende Salpetersäure muss frei von Chlorwasserstoffsäure sein, weil sich sonst gleichzeitig auch Chlorwismuth bildet, welches später in das Präparat eingeht. Die während der Auflösung entweichenden rothen Dämpfe rühren auch hier, wie gewöhnlich, von dem Theile der Salpetersäure her, welcher den zur Oxydirung des Wismuths erforderlichen Sauerstoff hergiebt, dadurch zu farblosem Stickstoffoxydgase wird, das aber, wie bekannt, in Berührung mit der atmosphärischen Luft derselben sogleich Sauerstoff entzieht, und als Salpetrigsäure- oder Untersalpetersäuregas den rothen Rauch bildet. Das neugebildete Wismuthoxyd verbindet sich mit dem unzersetzt gebliebenen Theile der Salpetersäure. Salpetersaures Wismuthoxyd kann aber in aufgelöster Form nur als saures Salz bestehen; die erhaltene Auflösung enthält also freie Salpetersäure, so dass sie nicht durch Papier filtrirt werden kann, ohne dasselbe zu zerstören. Sie wird mit wenig Wasser, der Hälfte ihres Gewichts, verdünnt, wobei sie klar und ungetrübt bleibt, durch gröblich zerstossenes Glas filtrirt, abgedampft und zur Krystallisation befördert. Es schiesst neutrales salpetersaures Wismuthoxyd in farblosen vierseitigen Prismen an, von sehr zusammenziehendem scharfen Geschmacke und saurer Reaction, welches durch Wasser sogleich zersetzt wird in saures auflösliches und als Niederschlag ausscheidendes basisches Salz. Seine Zusammensetzung ist $\dddot{Bi}\dddot{N}^3 + {}_9\dot{H} = 5998{,}824$; Wismuthoxyd 49,355; Salpetersäure 33,765; Wasser 16,880. Wird nun dieses Salz mit der vorgeschriebenen Quantität Wasser fein zerrieben und in die grössere Menge heissen Wassers hineingeschüttet und gut durchgerührt, so erfolgt die angegebene Zersetzung desselben, und es scheidet sich bald ein völlig weisses Präcipitat aus, welches man sogleich auf einem Filtrum sammelt, gut abtropfen lässt, nur mit wenig Wasser nachspült, zwischen Löschpapier abpresst, und ohne Anwendung von Wärme trocknet.

Die Bereitung dieses Präparats geschah früher auf die Weise, dass die Auflösung des Wismuths in überschüssiger Salpetersäure unmittelbar in das Wasser hineingegossen, der entstandene Niederschlag ausgewaschen und getrocknet wurde. Die Menge desselben fiel aber verschieden aus, je nach der Menge freier Salpetersäure in der Auflösung, und nach der Menge Wasser, in welche die Auflösung hineingetragen wurde. Wenn man einige Tropfen der salpetersauren Wismuthsolution in eine sehr grosse Menge destillirten Wassers schüttet, so zeigt sich bei dieser starken Verdünnung kein Niederschlag, nach einiger

Digitized by Google

Zeit setzen sich aber an den Wänden des Glases sehr kleine, jedoch deutlich unterscheidbare Krystalle ab, welche auch basisches salpetersaures Wismuthoxyd sind. Um diese Nachtheile zu vermeiden, und ein Präparat von stets gleicher Beschaffenheit und zugleich in grösserer Menge zu erhalten, nämlich etwas mehr als das angewandte Metall beträgt, schrieb DUFLOS (N. Jahrb. f. Chem. u. Phys. 1833. XXXVIII. 194) vor, krystallisirtes salpetersaures Wismuthoxyd darzustellen, und zur Zersetzung desselben auf 1 Th. 20—24 Th. destillirtes Wasser anzuwenden. Die Menge des zur Zersetzung anzuwendenden Wassers ist auf die Menge des Niederschlages von grossem Einflusse. DUFLOS erhielt von 100 Th. des krystallisirten Salzes mit

1	2	3	4	8	12	16	24	32	64	128 Th. Wassers
16	18,4	27,4	32,5	39,5	43,5	45,0	45,5	45,5	45,0	45,0 Th. basisches Salz

als Niederschlag. Wenn die mit 8, 12 oder 16 Th. Wasser bereitete Auflösung nach dem Filtriren erhitzt wurde, so setzte sich eine neue Menge basisches Salz ab, welches dabei krystallinisch wurde und glänzende Schuppen bildete.

Das nach dieser Methode dargestellte basische Salz ist schneeweiss und besteht aus mikroskopischen Krystallen, die nach dem Trocknen ein lockeres und leichtes Pulver bilden. Seine Zusammensetzung ist nach DUFLOS $\dddot{Bi}^4\ddot{N}^3\dot{H}^9 = \dddot{Bi}\ddot{N}^3 + 3\dddot{Bi}\dot{H}^3 = 14884{,}086$, und hieraus berechnet: 79,556 Wismuthoxyd, 13,644 Salpetersäure und 6,800 Wasser. Dieses basische Salz ist nach DUFLOS, der bisherigen Annahme entgegen, in Wasser unlöslich; beim Kochen mit Wasser werde aber ein saures Salz ausgezogen und basisches unlösliches bleibe zurück.

BERZELIUS hatte in seinem Jahresberichte (1835. S. 157) die Frage aufgeworfen, ob der nach dieser Methode von DUFLOS dargestellte Wismuthniederschlag nicht vielleicht eine andere Zusammensetzung habe, als der nach der ältern Methode erhaltene Niederschlag, welchen PHILLIPS aus 1 At. Wismuthoxyd und 1 At. Salpetersäure, ohne Wassergehalt, $\dddot{Bi}\ddot{N}$, zusammengesetzt gefunden hatte. HERBERGER (BUCHN. Repert. 1836. V. S. 289) suchte diese Frage zu entscheiden, und bereitete den Wismuthniederschlag nach beiden Methoden, wobei er nach der ältern Methode aus 2 Unzen Wismuth 7 Drachmen 52 Gran eines grobschuppigen, schweren, glänzenden, nach DUFLOS' Methode aus derselben Menge Metall 2 Unzen 1 Drachme eines der Magnesia ähnlichen mattglänzenden Niederschlags erhielt. Bei der chemischen Analyse fand HERBERGER beide Niederschläge gleich und ganz so zusammengesetzt, wie DUFLOS angegeben hatte, so dass von beiden Methoden ein vollkommen gleich zusammengesetzter Niederschlag erhalten würde. Dennoch war diese Frage nicht als völlig entschieden anzusehen, denn BERZELIUS (XVII. Jahresbericht 1838. S. 169) führte Versuche von ULLGREN an, welcher gefunden hatte, dass, wenn man die Flüssigkeit, die von dem neutralen Salze mit Wasser erhalten wird, filtrirt und in eine grössere Menge Wasser tropft, der aufs Neue entstehende Niederschlag ganz so zusammengesetzt ist, wie ihn PHILLIPS angegeben hat, nämlich $\dddot{Bi}\ddot{N}$, sowie dass die gewöhnlich stark saure Auflösung, die durch Auflösen des Wismuths in Salpetersäure bis zur nicht völligen Sättigung erhalten wird, beim Eintropfen in Wasser ebenfalls $\dddot{Bi}\ddot{N}$ als Niederschlag liefert. War demzufolge dieses basische Salz als das officinelle Präparat anzusehen, so musste dasselbe $\dddot{Bi}\ddot{N} = 3636{,}004$ sein und in 100 Th. aus 84,398 Wismuthoxyd und 18,612 Salpetersäure bestehen. Beide Niederschläge enthalten demnach eine fast gleiche Menge Wismuthoxyd welches beim Glühen zurückbleibt, wogegen ein Theil der im letzteren Präpa-

Digitized by Google

rate enthaltenen Salpetersäure im ersteren durch Wasser ersetzt zu sein schien. Es liess sich hiernach annehmen, dass aus der viel freie Säure enthaltenden sauren Auflösung mehr Säure in den Niederschlag eingehe, als wenn sich dieser aus dem krystallisirten neutralen Salze bildet, und dieser muss viel reichlicher ausfallen, da weniger auflösliches saures Salz entstehen kann. FREUNDT (Pharm. Centr.-Bl. 1843. 952) folgerte hiermit übereinstimmend, dass das basische Salz keine constante Zusammensetzung habe, dass in demselben der Gehalt an Salpetersäure und Wasser wechsele nach den Bedingungen, welche nicht allein bei der Bildung, sondern auch bei der Auflösung des Metalls obwalteten. Im Allgemeinen wurde der Gehalt an Salpetersäure um so grösser gefunden, je grösser der relative Ueberschuss an Säure in der überstehenden Flüssigkeit ist, und je weniger die Säure bei der Lösung des Wismuths mit letzterem gesättigt war. FREUNDT bemerkt jedoch dabei, dass die Niederschläge ihre Zusammensetzung ändern, wenn sie vielfach mit Wasser gewaschen werden. Gleichzeitig waren auch von mir (BUCHN. Repert. 1843. XXXIII. 1.) Versuche über diesen Gegenstand angestellt worden, aus denen sich mit Entschiedenheit herausstellte, dass die Niederschläge aus der sauren Wismuthsolution und dem krystallisirten Salze, von welchem letzteren eine bedeutend grössere Ausbeute an basischem Salze erhalten wurde, hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung völlig gleich waren, und dass die verschiedenen Angaben über das relative Verhältniss der Bestandtheile sich durch die verschiedene Behandlungsweise der Niederschläge erklären. Wird der Niederschlag, mag er auf die eine oder die andere Weise dargestellt sein, auf dem Filtrum gut abtropfen gelassen, die anhängende Lauge mit sehr wenig Wasser abgespült, dann der Niederschlag zwischen Papier abgepresst, und an der Luft, ohne Anwendung von Wärme, getrocknet, so ist seine Zusammensetzung gleich, nämlich $\dddot{\overline{Bi}}\,\dddot{\overline{N}}^3 + 2\,\dddot{\overline{Bi}}\,\dot{\overline{H}}^3 = 11582{,}892$; Wismuthoxyd 76,69; Salpetersäure 17,49; Wasser 5,82, d. h. es besteht aus 1 Aeq. neutralem salpetersauren Wismuthoxyde und 2 Aeq. Wismuthoxydhydrate. Wird dieses basische Salz einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt, so lässt es das Wasser fahren, und der Rückstand hat die von PHILLIPS angegebene Zusammensetzung. Wurde der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen, so kam derselbe der von DUFLOS gefundenen Beschaffenheit sehr nahe, nämlich $\dddot{\overline{Bi}}\,\dddot{\overline{N}}^3 + 3\,\dddot{\overline{Bi}}\,\dddot{\overline{N}}^3$; doch bleibt es fraglich, ob dies eine Verbindung nach stöchiometrischen Gesetzen oder ein Gemenge sei.

Der Wismuthniederschlag bildet ein lockeres weisses Pulver, welches unter dem Vergrösserungsglase aus lauter glänzenden Nadeln bestehend erscheint. Es ist geschmacklos und in Wasser sehr schwer auflöslich, in verdünnter Salpetersäure aber löst es sich leicht und ohne Aufbrausen auf. Auf feuchtes Lackmuspapier reagirt es sauer. Erhitzt verwandelt es sich in gelbes Oxyd, welches auch nach dem Wiedererkalten citronengelb bleibt. Es wird weder vom Ammoniak noch vom Kalkwasser vollkommen zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt daraus Salpetersäure. Es wird vom Sonnenlichte geschwärzt. Nach KLAPROTH soll dieses mit Wismuthsalzen, die von recht silberfreiem Wismuth gebildet werden, nicht der Fall sein, und da eine kleine Menge Silbers sehr häufig die Erze des Wismuths begleitet, so ist es wahrscheinlich, dass diese Erscheinung vom Silber herrühre. Von Schwefelwasserstoffgas wird es augenblicklich dunkelbraun gefärbt, man hat daher das Präparat während des Trocknens und auch während des Aufbewahrens sehr vor dieser Gasart zu hüten.

Zur Prüfung des Wismuthniederschlages auf seine Reinheit wird derselbe mit Salpetersäure übergossen, worin er sich vollständig auflösen muss. Die Auflösung darf durch Schwefelsäure nicht im mindesten präcipitirt werden, sonst

Digitized by Google

ist das Präparat bleihaltig, mit kohlensaurem Bleioxyde, Bleiweiss vermischt, in welchem Falle auch bei der Auflösung sich ein Aufbrausen zeigt. War dieses, aber mit Schwefelsäure, kein Niederschlag, so war es kohlensaures Wismuthoxyd, durch kohlensaures Kali niedergeschlagen. War der Niederschlag Wismuthoxydhydrat, so erfolgt zwar die Auflösung in Salpetersäure ohne Aufbrausen, aber beim Behandeln desselben mit Schwefelsäure wird keine Salpetersäure frei, die sich beim Erkitzen an ihren Dämpfen erkennen, oder auch durch Destillation gewinnen lässt; auch wird in beiden Fällen der Niederschlag durch Eisen und Kupfer verunreinigt sein, welche in dem vorschriftmässig bereiteten Wismuthniederschlage nicht vorkommen können, da diese Metalle aus der salpetersauren Auflösung durch Wasser nicht gefällt werden, sondern in der sauren Auflösung bleiben. Diese Beimischung fremder Metalle wird in der salpetersauren Auflösung des Niederschlages durch Kaliumeisencyanür und Galläpfeltinctur entdeckt; die reinen Wismuthsalze werden durch ersteres Reagens weiss, Eisen aber blau, Kupfer rothbraun, durch Galläpfeltinctur werden Wismuth gelb, Eisen beinahe schwarz gefällt. Finden sich nun diese fremden Metalle, so war der Niederschlag durch ein Alkali gefällt worden. Reinsch hat auf eine Verunreinigung des gehörig bereiteten Wismuthniederschlages durch Arsenik aufmerksam gemacht, da Arsen und Antimon stete Begleiter des Wismuths sind; ersteres lässt sich aus einer Legirung von 2 Th. Zink und 1 Th. Wismuth durch Säuren als Arsenwasserstoffgas entwickeln und das Arsen metallisch daraus darstellen; das letztere wird von der Salpetersäure zwar oxydirt, aber nicht aufgelöst. Das Arsen wird durch die Salpetersäure zu arseniger Säure, und von dieser wird etwas durch die grössere Menge Wismuthoxyd mit zu Boden gerissen und kann durch Auswaschen nicht gänzlich entfernt werden. Ich habe diese Angabe in so weit bestätigt gefunden, dass aus einer grösseren Menge Wismuthniederschlag, Zink und Säure ein Wasserstoffgas entwickelt wurde, welches nicht ganz frei von Arsenwasserstoffgas war, auch einen Anflug von metallischem Arsen absetzen liess. Doch ist die Menge so gering, dass sie nur eben durch diese so höchst empfindliche Probe erkannt werden kann. Soll auch diese Spur entfernt werden, so könnte die Wismuthsolution durch überschüssiges kohlensaures Kali in der Wärme gefällt, und durch gelinde Digestion alle arsenige Säure aus dem Niederschlage entfernt werden, welcher dann gehörig ausgewaschen und in Salpetersäure wieder aufgelöst würde. Stromeyer räth, die Krystalle des neutralen Salzes mit etwas concentrirter Salpetersäure abzuwaschen. Ist aber das Wismuth vor der Auflösung in Salpetersäure nach Vorschrift der jetzigen Pharmakopöe eine Stunde lang geschmolzen worden, so kann wohl eine Verunreinigung des Präparats mit Arsenik nicht mehr vorkommen. War etwa der Niederschlag auf die Weise bereitet, dass die salpetersaure Wismuthauflösung in verdünnte Kochsalzlösung gegossen worden, wobei Chlorwismuth niederfällt und salpetersaures Natron in der Auflösung bleibt, so wird die Auflösung des Niederschlages in Salpetersäure durch salpetersaures Silberoxyd getrübt, nämlich Chlorsilber erzeugt werden. Erfolgte nicht vollkommene Auflösung in Salpetersäure, so ist Gips beigemischt, der durch salpetersauren Baryt nachgewiesen wird. Beigemengtes Stärkemehl nimmt erst mit Wasser, dann mit Jodtinctur befeuchtet, eine blaue Farbe an, auch wird mit kochendem Wasser Kleister gebildet.

Der Wismuthniederschlag wird innerlich in Pulverform gegeben, früher wurde er auch als Schminkmittel benutzt, wozu er aber nicht besonders geeignet ist, da er durch das Sonnenlicht, noch mehr durch Schwefelwasserstoffgas in den Ausdünstungen, durch den Schweiss, gebräunt wird, und daher nach einiger Zeit die Haut braun färbt.

Digitized by Google

Boletus igniarius. *Feuerschwamm.*

(Polyporus fomentarius Fries. Fungi.)

Man sehe darauf, dass er nicht mit Salpeter imprägnirt sei.

Polyporus igniarius Fries.

Synon. Boletus igniarius Linn. et auct. — Boletus fulvus Willd. — Boletus ungulatus et obtusus Pers.

Abbild. G. u. v. Schl. 253.

Polyporus fomentarius Fries.

Synon. Boletus fomentarius Linn. — Boletus ungulatus Balliard. — Boletus applanatus Pers.

Abbild. G. u. v. Schl. 254.

Syst. sexual. Cl. XXIV. Cryptogamia Fungi.

Ord. natural. Fungi Juss. gen. (Hymenomycetes Fries.)

Beide genannte Arten, unter dem Namen Feuer-, Zünd- oder Wundschwamm bekannt, sowie noch mehrere nahe verwandte können zu demselben Zwecke angewandt werden. Der eigentliche Feuerschwamm ist jedoch die letztere der beiden genannten Arten, da ihre Substanz weicher, nicht so hart, fest und holzig ist, wie die der ersteren Art. Beide sind Pilze von sehr verschiedener Grösse und Färbung, mehrjährig, der erstere an Weiden, Eschen und andern Bäumen sehr häufig, wogegen sich die zweite Art vorzugsweise an grossen alten Buchen findet. Der erstere hat eine harte, holzige, korkartig-fleckige, rostig-aschfarbene Substanz, einen stiellosen, hufförmigen, undeutlich gürtelstreifigen Hut; der stumpf aufgeworfene convexe Rand und die sehr kleinen Poren sind zimmtfarben. Beim *Boletus fomentarius* ist der ebenfalls stiellose Hut fast dreieckig, schwach gürtelstreifig, der stumpfliche Rand und die durch etwas dickere Wände von einander getrennten Poren sind anfangs blass graubläulich (*pallide glaucus*), in der Folge rostbraun. Die Färbung des Innern spielt mehr ins Gelbliche. Diese letztere Art liefert den guten Wund- und Feuerschwamm; der aus der ersteren bereitete ist mehr langfaserig, härter und weniger brauchbar.

Der Schwamm wird durch Kochen in Lauge weich gemacht, geklopft, und um seine Brauchbarkeit als Zunder- oder Feuerschwamm zu befördern, in eine Auflösung von Salpeter eingeweicht, hierauf wieder getrocknet und geklopft. Soll dieser Schwamm nun zu chirurgischen Zwecken, als Wundschwamm angewandt werden, so ist sehr darauf zu sehen, dass der Schwamm völlig rein und nie in einer Salpeterlauge gewesen sei. Dem Wasser ertheilt der Feuerschwamm eine braune Farbe und einen adstringirenden Geschmack. Die Flüssigkeit enthält schwefelsauren Kalk, salzsaures Kali und einen Extractivstoff. In der unaufgelösten Substanz werden nach dem Verbrennen phosphorsaure Kalk- und Talkerde und etwas Eisen gefunden. Alkalien verwandeln diese Substanz mit etwas Schwierigkeit in eine seifenartige Flüssigkeit, die Ammoniakdünste aushaucht.

Boletus Laricis. Agaricum. *Lerchenschwamm.*

(Boletus Laricis Jacq. Polyporus officinalis Fries. Fungi.)

Stücke eines Pilzes mit seitenständigem, fleischig-korkartigem, concentrisch gefurchtem, gelblich weissem, innen weissem zerreiblichen Hute, mit kurzen dünnen gelblichen, an den Hut anstossenden Röhren,

Digitized by Google

von süsslichem, bitter werdendem scharfen Geschmacke. Er kommt vor auf alternden Stämmen von Pinus Larix L. im südlichen Deutschland und in der Schweiz, von wo er getrocknet und geschält zu uns gebracht wird.

Boletus Laricis JACQ. Misc. II. c. ic.

Synon. B. purgans PERS. B. officinalis Vill. Dauph. — Polyporus officinalis FRIES. — Agaricus. All. pedem. — BERG. Mat. med.

Abbild. Pl. med. 4. G. u. v. SCHL. 255.

Classe und Ordnung wie vorher.

Dieser Pilz (das ἀγαρικὸν des DIOSKORIDES) wächst auf dem Stamme und den alten Aesten der Lerchenfichte in Asien, dem südlichen Europa und auf den Alpen. Durch das Verwachsen übereinander sich erzeugender Hüte in ein Ganzes entstehen Schwämme von verschiedener Gestalt, die ohne Strunk ansitzen. Bald erscheint er kissenförmig, bald mehr kegelförmig verlängert oder kopfförmig, immer auf der einen Seite convex, auf der andern, wo er ansitzt, flach, von der Grösse einer Faust bis zu der eines Kinderkopfs, oberhalb mit einer rauhen, harten, holzigen, mit kreisförmigen gefransten Streifen durchzogenen Rinde bedeckt, unterhalb mit feinen, kaum zu erkennenden Löcherchen versehen, und in seinem Innern von weisser, leichter und schwammiger Substanz, die später, besonders in den Poren, ocherfarbig-gelblichbraun wird; im Alter wird der Schwamm rissig und mehr oder weniger schwarz gefleckt. Beim Einsammeln wird er von der farbigen Rinde befreit, an der Sonne gebleicht und mit hölzernen Hämmern geschlagen. Dadurch wird er weiss, leicht und zerreiblich, und in dieser Gestalt kommt er in den Apotheken vor. Je leichter er ist, desto besser ist er; den aus Aleppo hielt man sonst für den besten.

Der Lerchenschwamm ist geruchlos, hat einen anfänglich süssen, nachher scharfen, bittern und ekelhaften Geschmack. Er erregt beim Pülvern, welches seiner Zähigkeit wegen schwer von Statten geht, durch den aufsteigenden Staub Husten, Niesen und Thränen der Augen; um dieses möglichst zu vermeiden, wird er daher vorher mit Traganthschleim zu einer breiigen Masse angestossen, dann getrocknet und gepülvert.

BUCHOLZ (Berl. Jahrb. 1808. S. 111) erhielt als Bestandtheile von 1000 Gran: ein in Terpenthinöl bei mittlerer Temperatur in allen Verhältnissen auflösliches Harz von bräunlicher Farbe, erst erhitzt einen balsamischen Geruch von sich gebend, gekaut fast ohne bittern Geschmack, nach der Auflösung in Alkohol aber seine ganze Bitterkeit zeigend; in heissem Terpenthinöle leicht und in solcher Menge auflöslich, dass die Auflösung nach dem Erkalten die Dicke einer dünnen Salbe annimmt, wodurch es sich von dem auch in siedendem Terpenthinöle gänzlich unauflöslichen Jalapenharze unterscheidet — ein Antheil dieses Harzes scheidet jedoch beim Erkalten der Auflösung wieder aus; aus der geistigen Auflösung durch Wasser niedergeschlagen, in Aetzkalilauge vollkommen auflöslich, die Auflösung trübt sich kaum etwas, wenn letztere im Ueberschusse zugesetzt wird, wodurch es sich vom Geigenharze unterscheidet, 110; ein nur bei der Siedehitze in Terpenthinöl auflösliches Harz 90; wässrigen Extractivstoff von schwach bitterm erwärmenden Geschmacke mit etwas Seifenstoff 30; gummig-schleimige Substanz 60, Faserstoff, einem verdichteten Schleime ähnlich, wovon 33 Th. sich mehr der Natur der Holzfaser nähern, 306; Wasser und Verlust 104.

BOUILLON-LAGRANGE (ebend. S. 121) folgert aus seinen Versuchen, dass der Lerchenschwamm in die Reihe der animalisirten Pflanzenstoffe gestellt werden

Digitized by Google

müsse, und im Allgemeinen scheinen sich auch wirklich die Schwämme der Natur der thierischen Stoffe mehr zu nähern, als irgend ein anderes Erzeugniss des Pflanzenreichs, indem sie als letzte Bestandtheile, ausser Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff, eine beträchtliche Menge Stickstoff enthalten und bei der trocknen Destillation Ammoniak geben. Auch durch ihr schnelles Aufwachsen und Absterben, durch den grossen Gestank, welchen sie bei der Zersetzung durch Feuer verbreiten, scheinen sie sich der Natur thierischer Stoffe zu nähern. PROUST hat in ihnen Benzoësäure und phosphorsauren Kalk entdeckt. Sie haben daher mit Recht spätere Untersuchungen veranlasst, nämlich von VAUQUELIN (SCHW. J. XII. 1814. S. 253) und BRACONNOT (ebend. S. 260). Nach diesen gleicht der unauflösliche fungöse Theil der Schwämme zwar in mancher Hinsicht der Holzfaser, ist aber in Alkalien nicht so auflöslich wie letztere, giebt eine nahrhafte Speise und ist ein eigenthümlicher Stoff, Fungin genannt. (Ueber das giftige Princip der Schwämme, Amanitin, von LE TELLIER, vergl. Pharm. Centralbl. 1830. S. 86.)

BOUILLON-LAGRANGE bemerkte an dem Lerchenschwamme eine merklich saure Reaction; auch erhielt er aus dem Harze des Lerchenschwammes durch Behandeln mit Kalk und Zersetzen durch Salzsäure Benzoësäure. Durch Salpetersäure erhielt er aus dem Lerchenschwamme Kleesäure, Aepfelsäure und eine dem Fettwachse ähnliche Substanz. Der eingeäscherte Lerchenschwamm zeigte kohlens., schwefels. und salzs. Kali, schwefels. und phosphors. Kalk, kohlens. Kalk und ein wenig Eisen.

Eine ausführliche Analyse des Lerchenschwamms von BLEY (TROMMSD. N. J. XXV. 2. 1832. S. 119) hat folgende Bestandtheile in 1000 gegeben: Gummi mit bitterm Extractivstoffe, pflanzens. Kalk- und Kalisalzen 83,0; Pflanzeneiweiss 7,0; in Aether lösliches Harz 84,0; in Aether und ätherischen Oelen lösliches Harz 235,0; Weichharz 12,0; reiner Extractivstoff 20,0; Wachsstoff 2,0; Ammoniak und Schwefel Spuren; Pilzsäure 1,30; Schwammsäure 0,60; Weinsteinsäure und Psosphorsäure 13,54; Kali 3,29; Kalk 1,60; durch Aetzkali und Salzsäure gewonnen: verhärtetes Eiweiss 4,00; künstlicher Gummistoff 155,00; künstliches Harz in Aether löslich 95,00; rückständiger Faserstoff (Fungin) 150,00; Feuchtigkeit 110,00; Verlust 23,67.

Der Lerchenschwamm, als dessen vorzüglich wirksamer Bestandtheil das Harz anzusehen ist, wirkt wasserabführend, ist aber in grösseren Gaben ein drastisches Purgirmittel. Die Pulverform ist zum Gebrauche weniger zu empfehlen, als ein weiniger oder schwach geistiger Auszug. Er macht einen Bestandtheil der Species zu dem sogenannten Lebenselixir aus.

Bolus alba. *Weisser Bolus.*

Eine zusammenhängende, zerreibliche, weissliche, abschmuzende, befeuchtet etwas zähe Erde, im Wasser zerfallend, zum grössten Theile aus Thon bestehend. Er wird an verschiedenen Orten ausgegraben.

Der weisse Bolus kommt sehr häufig vor und ist desto besser, je weisser und reiner er ist. Er besteht aus Thonerde, Kalkerde, Kieselerde, und enthält auch fast immer etwas Eisenoxyd. Alle Bolusarten haben die Thonerde zur Basis, welche bekanntlich eine von den auf der Erde am meisten verbreiteten Substanzen ist, und die Eigenschaft hat, das Wasser stark anzuziehen, und nur erst bei den heftigsten Feuersgraden nach und nach wieder fahren zu lassen,

Digitized by Google

wobei sie stark zusammengeht. Sie eignet sich daher nicht nur im feuchten Zustande alle Formen anzunehmen und nach dem Brennen Ziegel, irdene, Fayence- und Porzellangeschirre darzustellen, sondern ist auch wegen der Fähigkeit, die Feuchtigkeit zurückzuhalten, für den Ackerbau von der grössten Wichtigkeit, und bildet in der Verbindung mit dem kohlensauren Kalk als Mergel ein bekanntes Düngungsmittel.

In der Medicin wird der Bolus nicht mehr angewendet; früher wurde er als austrocknendes Mittel, zum Bestreuen wunder Stellen bei kleinen Kindern, gebraucht. Mit vielem Nutzen aber wird er als Lutum angewendet, besonders zum Ausstreichen der Fugen und zum Verkleben solcher Destillationsgefässe, in welchen Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure in Dämpfen übergetrieben werden sollen, zu welchem Zwecke man ihn mit etwas feinem Sande versetzt, mit Wasser zu einem dünnen Breie anrührt und damit Leinwandstreifen bestreicht, welche man um die Fugen des Destillirgefässes legt. KASTNER empfiehlt folgende Weise: zuerst wird die Fuge mit dem zum steifen Breie mit Wasser angerührten weissen Bolus hinreichend dick ausgestrichen und der Lufttrockniss überlassen, die man auch durch künstliche Wärme beschleunigen kann. Hierauf, nachdem dieser Kitt vollkommen getrocknet, überpinselt man seine gereinigte Oberfläche mit gereinigtem Leinöle oder einem andern austrocknenden Oele so lange, bis kein Oel mehr eingesogen wird, und nun sind die Fugen so dicht geschlossen, dass auch selbst sehr heisses Salzsäuregas, salpetersaurer Dampf u. s. w. nicht hindurchgeht. (Verschiedene Arten von Kitt in BERZ. Lehrb. X. 1841. S. 321.)

Ueberzieht man Glaskolben, Retorten mit wässrigem Thonbreie und bestäubt diesen dann mit Sand, oder setzt man noch zweckmässiger vor der Bestäubung dem Thone etwas frisch gebrannten Kalk zu, so erhält man einen sehr dauerhaften Beschlag, der gegen das Zerreissen der Gefässe im offenen Kohlenfeuer sehr gut schützt.

Lässt man den weissen Bolus in Wasser zergehen, so setzt sich der eingemengte grobe Sand zu Boden; wird dann die Masse in kleine scheibenförmige oder walzenförmige und flache Kuchen geformt und mit einem Stempel bezeichnet, so erhält sie den Namen weisse Siegelerde (*Terra sigillata alba*), die früher noch besonders in der Medicin Anwendung fand.

Bolus Armena. *Armenischer Bolus.*

Eine zusammenhängende, zerreibliche Erde, beim Anfühlen fettig, gelblichroth, aus Thon und Eisenoxyd bestehend. Wird an verschiedenen Orten, und auch in Deutschland ausgegraben.

Der armenische Bolus wurde früher, wie schon der Name zeigt, aus dem Oriente gebracht, jetzt bezieht man ihn schon seit sehr langer Zeit blos aus einigen Gegenden in Frankreich und in Deutschland. Er besteht aus derben schweren Stücken von vollkommen muschligem Bruche, innerlich flimmerndem Glanze und glänzendem Striche. Die Farbe ist gelbroth, er fühlt sich zart und fettig an, hängt sehr an der Zunge, zerschmilzt gleichsam im Munde und zerfällt im Wasser, vorher getrocknet mit einem knisternden Geräusche, zu einem feinen Breie. Mit Säuren braust er nicht auf. Spec. Gew. 1,4 bis 2,0. Die Bestandtheile sind auch hier Thonerde und Kieselerde, die Farbe wird ihm durch Eisenoxyd, Eisenocher ertheilt. WACKENRODER (KASTN. Arch. XI. 1827. S. 466) hat

Digitized by Google

eine Art Bolus von Säsebühl bei Drähnsfeld unweit Göttingen, welcher im frischen Zustande eine weiche, dem Drucke des Fingers nachgebende Masse darstellte, dessen Farbe im frischen Zustande hellkastanienbraun, im trocken gewordenen rothbraun war, analysirt und in 100 Th. gefunden: Kieselerde 44,259, Thonerde 24,079, Eisenoxyd 12,082, Kalk 0,385, Bittererde 1,388, Kali 0,127, Wasser 24,575.

Die rothe Siegelerde (*Terra sigillata rubra*) wird durch eine ähnliche Bearbeitung der rothen Bolusarten erhalten, wie bei dem weissen angegeben worden ist. Sie kam ehemals aus der Levante und von der Insel Lemnos, daher sie auch den Namen Lemnische Erde (*Terra Lemnia*) führte.

Der wohlfeilere und gröbere rothe Bolus, von gleicher Zusammensetzung wie der armenische, welcher diesem bisweilen untergeschoben wird, ist matt, röthlich-weiss mit verschiedenen Abänderungen der Farbe, bis ins Rothe.

Ein ähnlich zusammengesetzter Körper, aus Thonerde, Kieselerde und Eisenoxyd, ist die rothe Kreide oder der Rothstein.

Borax. *Borax.*

(Natrum boracicum cum aqua. Boras natricus cum aqua.)

Ein Salz in weissen, harten, an der Luft ein wenig matt werdenden, krystallinischen Stücken, von einem süsslichen, laugenhaften Geschmacke, in zwölf Theilen kalten und zwei Theilen heissen Wassers auflöslich, bei gelindem Feuer sich aufblähend, bei stärkerem sich verglasend. Es besteht aus Natron, Boraxsäure und Wasser. Wird sowohl aus dem natürlichen Borax, Tincal genannt, der sich im Tibetanischen Reiche findet, als auch aus Boraxsäure und kohlensaurem Natron bereitet.

Der Ursprung des Borax, den man schon seit Anfang des 15. Jahrhunderts gekannt hatte, war lange Zeit in Europa unbekannt. Im Jahre 1772 kamen einige Boraxexemplare in krystallinischer Gestalt, die in Tibet aus der Erde gegraben worden waren, nach Schweden. Auch scheint er den Alten nicht bekannt gewesen zu sein, denn ihr Chrysokolla, von zwei griechischen Worten, die die Anwendung zum Löthen des Goldes bezeichnen, ist nach Ure eine ganz andere Substanz gewesen und hat aus Kupferrost mit Harn zusammengerieben bestanden. Das Wort Borax findet sich zum ersten Male in Geber's Werken.

Der natürliche Borax, Tincal, Pounxa (*Borax nativus*), wird nicht allein im Morgenlande, vorzüglich in Tibet, China, sondern auch in Südamerika in zwei Bergwerken von Potosi, wo er von den Eingebornen zu Schmelzung der Kupfererze gebraucht wird, gefunden. Der verkäufliche kommt grösstentheils aus Tibet. Hier ist er in dem Wasser mehrerer Seen dieses Landes aufgelöst enthalten, oder erzeugt sich in demselben. Man erhält ihn dadurch, dass man das Wasser solcher Seen in Gruben leitet und verdunsten lässt, den mehrsten aber wohl dadurch, dass man den bei dem theilweisen Eintrocknen der Seen während der heissesten Jahreszeit in Krystallen abgesetzten Borax sammelt. Dieser rohe Borax ist, wie er in den Handel gebracht wird, mit Thon und einer besondern fettigen, seifenartigen Materie verunreinigt, und von bläulicher oder gelblicher Farbe.

Man unterscheidet drei Sorten des rohen Borax: den indischen Borax, welcher aus kleinen, mehr oder weniger unreinen Krystallen besteht, den bengali-

Digitized by Google

schen oder den Borax von Chandernagor, in grossen rundlichen Krystallen, und den chinesischen Borax, welcher halbrein ist und aus 4 bis 5 Centimeter dicken Stücken oder Krusten besteht, welche von aussen dem Milchzucker ziemlich ähnlich sehen.

Die Reinigung des Borax wurde lange Zeit von den Venetianern und Holländern als ein Geheimniss betrieben. Sie geschieht aber jetzt auch in andern Ländern, und zwar entweder durch anhaltendes Kochen in Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren, oder indem man ihn in Feuer schmelzt, um den färbenden fetten Stoff zu zerstören, dann auflöst und krystallisirt, oder indem man ihn nach Robiquet's Vorschlage in kaltem Wasser mit einem Zusatze von Kalk wäscht, wodurch die fettige Substanz von dem Natron getrennt und in unauflösliche Kalkseife verwandelt wird. Das Ganze wird umgerührt und auf ein Haarsieb gegossen, damit die Lauge von dem Borax ablaufe, welcher sodann vollends aufgelöst wird. Um die letzten Antheile von Natronseife zu zerlegen, wird $\frac{1}{6}$ salzsaurer Kalk zugesetzt, die Flüssigkeit filtrirt, abgeraucht und krystallisirt. Man erhält ungefähr die Hälfte von dem rohen Salze.

Seit einiger Zeit wird ein bedeutender Theil des käuflichen Borax von französischen Fabrikanten auf eine wohlfeilere Weise bereitet, als er bis jetzt aus dem ostindischen Tincal dargestellt werden konnte. Schon im Jahre 1776 entdeckten Höfer und Mascagni, dass mehrere warme Quellen Toscana's, namentlich die zu Cherchiajo, Monti-Cerboli und Castel Nuovo, freie Boraxsäure enthalten, und dass auch die Erde in der Nähe dieser Quellen damit geschwängert sei. Diese boraxsäurehaltige Erde wird vermittelst des heissen Wassers der Quellen ausgelaugt und die Lauge bis zum Krystallisationspunkte abgedampft, woraus dann die Säure in kleinen graulichen Blättern anschiesst. Diese rohe Boraxsäure wird grösstentheils nach Frankreich eingeführt und in dortigen Fabriken mit kohlensaurem Natron, bis zum Ueberschusse des letztern, in der Hitze gesättigt. Um die im Handel beliebten grossen und gut ausgebildeten Krystalle zu erhalten, ist es nothwendig, das Verhältniss dieses Ueberschusses gut zu treffen und demnächst die Krystallisation recht langsam und regelmässig vor sich gehen zu lassen. Gewöhnlich lässt man den Borax zweimal krystallisiren, und zwar das letzte Mal in grossen Massen, weil hier sich grössere Krystalle bilden.

Der gereinigte Borax bildet ziemlich grosse, weisse, feste, halbdurchsichtige, glänzende Krystalle, die nur selten reguläre sechsseitige Säulen mit zwei breiten und vier schmälern Seitenflächen und dreiseitigen pyramidalen Endspitzen darstellen, und einen glänzenden, flachmuschligen Bruch haben. Er hat einen milden, süsslichen, nachher laugenhaft bittern Geschmack, wird an der Luft mit der Zeit unscheinbar und an der Oberfläche mehlig, bedarf bei mittlerer Temperatur 12, in der Siedhitze 2 Th. Wasser zu seiner Auflösung und ist in Alkohol unauflöslich. Er färbt den Veilchensaft grün. Aus der Auflösung des Borax wird die Borsäure durch Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure in glänzenden Blättchen ausgeschieden. In der Hitze wird er erst flüssig, bläht sich dann auf und liefert eine leichte, lockere Masse, gebrannter Borax, der sein Krystallisationswasser verloren hat. Bei einem noch stärkern Feuersgrade fliesst er zu einem durchsichtigen Gase.

Eine Varietät des gewöhnlichen Borax wird erhalten (Dingl. Polyt. Journ. XXIX. S. 128; Buchn. Repert. XXV. S. 334), wenn man Borax bei 80° R. in solcher Menge Wasser auflöst, dass die Flüssigkeit ein spec. Gew. von 1,246 zeigt. Wenn die Temperatur bis zu 63,2° R. herabgesunken ist, so scheiden sich octaëdrische Krystalle aus, und dieses geht fort bis zu 44,8° R., wo die Mutterlauge nur prismatische Krystalle giebt, weshalb die Flüssigkeit in diesem Zeitpunkte von den

Digitized by Google

Krystallen getrennt werden muss. Dieser Borax ist dichter und härter als der gewöhnliche und zerklüftet sich nicht wie dieser durch einen Temperaturwechsel von 12°; er enthält nur halb so viel Krystallisationswasser als der gewöhnliche Borax.

Der wasserleere Borax besteht nach der Analyse von ARFVEDSON im ersten Versuche aus 30,8, im zweiten aus 31,4 Natron und aus 69,2—68,8 Borsäure; er ist demnach zusammengesetzt aus 1 At. Natron (= 390,897) und 2 At. Borsäure (= 871,966), erhält also die Zahl $\dot{Na}\ddot{B}^2 = 1262{,}863$, woraus durch Rechnung gefunden werden: Natron 30,95, Borsäure 69,05. Der octaëdrische krystallisirte Borax ist $\dot{Na}\ddot{B}^2 + 5\dot{H} = 1825{,}258$, und besteht hiernach aus: Natron 21,41, Borsäure 47,78, Wasser 30,81. Der gewöhnliche Borax ist $\dot{Na}\ddot{B}^2 + 10\dot{H} = 2387{,}653$, und besteht hiernach aus: Natron 16,37, Borsäure 36,52, Wasser 47,11. KIRWAN hatte durch die Analyse gefunden: Natron 17, Borsäure 34, Wasser 49. SOUBEIRAN: Natron 16,775, Borsäure 34,976, Wasser 48,249. Der Borax ist demzufolge zweifach borsaures Natron, dennoch können die 2 At. Borsäure, welche mit 1 At. Natron verbunden sind, wegen der schwachen Acidität nicht die alkalischen Eigenschaften des einen Atoms Natron völlig aufheben, so dass die Verbindung einen laugenhaften Geschmack und geringe alkalische Reaction zeigt. Aehnliches finden wir bei den Verbindungen der Kohlensäure mit den Alkalien.

Verfälschungen des Borax werden wohl selten vorkommen, da untergeschobener Alaun durch den styptischen Geschmack, Röthen des Veilchensyrups und durch die mit Kali niedergeschlagene Thonerde, Steinsalz aber durch das Verprassen auf glühenden Kohlen und Entwickelung salzsaurer Dämpfe vermittelst concentrirter Schwefelsäure sich leicht erkennen lassen. Nach FIEDLER und WILD soll man die Auflösung des Borax mit Salpetersäure neutralisiren und mit salpetersaurer Silberauflösung prüfen. Da aber das borsaure Silberoxyd ein in Wasser schwerlösliches krystallinisches Pulver bildet, so muss die Prüfung mit einer verdünnten Boraxauflösung angestellt werden. In Hamburg soll ein Borax im Handel vorgekommen sein, welcher sich in der von GEIGER vorgenommenen chemischen Untersuchung als schwefelsaures Kali mit etwas Mörtel und durch eine organische Materie gelblich gefärbt, auswies.

Der Borax hat die besondere Eigenschaft, den Schleim von arab. Gummi, sowie den des isländischen Mooses und des Saleps beträchtlich zu verdicken, welche Verdickung aber durch Zucker oder Honig wieder aufgehoben wird. (SCHWEIGG. J. XIII. S. 494.) Schon 2—3 Gran Borax sind hinreichend, ein Loth Mimosenschleim in eine elastische, leicht und ohne Fäden zu ziehen trennbare Masse, welche beim Reiben nicht an den Fingern klebt, noch dieselben befeuchtet, zu verwandeln. Auf andere Schleime wirkt er nicht.

Der Borax wird innerlich im Pulver und in der Auflösung, aber auch häufig äusserlich gebraucht. Nach WURZER ist die Boraxauflösung ein besseres Lösungsmittel für die Harnsäure, als alle andere Lösungsmittel auf nassem Wege. Diese Erfahrung scheint nicht nur für die Analyse der Harnsteine, sondern auch als Heilmittel gegen dieselben wichtig zu sein. Der innerliche Gebrauch des Borax als wehenbeförderndes Mittel, und auch bei Kindern, ist bekannt. In den Schönheitsmitteln, als der Pariser Schönheitsmilch, in der Milch der Venus etc., spielt der Borax eine Hauptrolle.

Eine wichtige Anwendung findet der Borax in der analytischen Chemie im verglasten Zustande als flussbeförderndes Mittel zu Löthrohrversuchen. Mehrere Metalloxyde werden durch die Farbe erkannt, welche sie vor dem Löthrohre dem verglasten Borax ertheilen; so färbt Mangan violett, Eisen bouteillengrün,

Digitized by Google

Kobalt blau u. s. w. Aber auch in den Künsten und Gewerben ist der Borax von grossem Nutzen; so stellt eine kleine Quantität Borax die Flüssigkeit der Glasmasse, die nicht mehr recht fliessen will, wieder her. Am häufigsten braucht man ihn zum Löthen; er befördert den Fluss des Lothes und erhält die Oberfläche der Metalle in einem weichen oder rein metallischen (vielleicht in einem entgegengesetzt elektrischen) Zustande, wodurch das Geschäft des Löthens erleichtert wird.

Mit Schellack vermischt, in dem Verhältnisse wie 1 zu 5, bewirkt er, dass der Lack in fast siedendem Wasser durch Digestion auflöslich ist.

Bromum. *Brom.*

Das Brom, ein einfacher elementarer Körper, wie das Chlor und Jod, ist im Jahre 1826 von BALARD entdeckt worden, und zwar aus der Mutterlauge, welche bei den Salinen zu Montpellier nach der Krystallisation des Kochsalzes übrig bleibt. Es findet sich im Meerwasser, in bedeutender Menge im Wasser des todten Meeres und in fast allen Salzquellen des Continents, namentlich Deutschlands, besonders reichlich in der Theodorshalle bei Kreuznach, und man kann annehmen, dass das Kochsalz in seinem natürlichen Zustande meistens von kleinen Mengen Bromnatrium und Brommagnesium begleitet ist. Nach SARPHATI ist jedoch bei Anwesenheit des Broms nicht immer auf die des Chlors, wohl aber auf die des Jods zu schliessen. SARPHATI (BUCHN. Repert. 1837. IX. S. 303) hat das Brom neben Jod auch in vielen Meerthieren gefunden, wie *Spongia oculata*, *Gorgonia flabellum* u. s. w., die oft mehr Brom als Jod gaben.

Zur Gewinnung des Broms wird nach BALARD durch die bromhaltige Mutterlauge von Salinen ein Strom von Chlorgas geleitet, auf die Flüssigkeit Aether gegossen und damit stark geschüttelt. Enthält aber die Mutterlauge oder die Asche von der durch Hitze zerstörten organischen Substanz schwefelsaure Salze, wie z. B. von *Caragheen*, so hat sich eine Hepar gebildet, welche auf die weitere Prüfung störend einwirken kann. Daher präcipitirt man, nach DUPASCIER, vorher den Schwefel durch ein Zinksalz, filtrirt das Schwefelzink ab und leitet dann erst das Chlor in die Lauge. Der mit der Flüssigkeit geschüttelte und in der Ruhe sich abscheidende Aether erscheint hyacinthroth gefärbt. Das Chlor hat nämlich das Brommagnesium zersetzt und der Aether das ausgeschiedene Brom dem Wasser entzogen. Schüttelt man dann den bromhaltigen Aether mit Aetzkalilauge, so bilden sich bromsaures Kali und Bromkalium (vergl. Kali chloricum). Man dampft die Auflösung zur Trockne ab, vermischt die Salzmasse mit gepulvertem Braunsteine, schüttet das Gemenge in eine kleine Retorte und übergiesst es mit Schwefelsäure, die mit der Hälfte Wasser verdünnt worden. Bei der nun folgenden Destillation wird hier Brom, wie aus dem Kochsalze bei einer gleichen Behandlung Chlor, frei (vergl. Liquor Chlori), geht in rothbraunen Dämpfen über und verdichtet sich in der gut abgekühlten Vorlage zu schweren Tropfen. Häufig werden jedoch auch andere Methoden benutzt (Pharm. Centralbl. 1837. S. 204).

Das Brom ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft flüssig und hat in Masse eine dunkelbraune, fast schwarze Farbe; in dünnen Scheiben ist es hyacinthroth. Spec. Gew. 2,966. Es hat einen sehr starken, belästigenden, dem des Chlors ähnlichen Geruch, wovon es seinen Namen erhalten hat, und einen scharfen, zusammenschrumpfenden Geschmack. Bei 25° C. = 20° R. erstarrt es zu einer harten, spröden, leicht pulverisirbaren Masse von krystallinisch-blättrigem Bruche und fast metallisch glänzender, bleigrauer Farbe. Bei + 47° C. = 37,6° R. kommt es ins Kochen und wird in ein rothes, der salpetrigen Säure

Digitized by Google

ähnliches Gas von 5,3933 spec. Gew. verwandelt. Es verdampft sehr leicht und erfüllt die Gefässe mit rothem Dampfe. Es ist ein Nichtleiter der Elektricität. Das Bromgas ist tödtlich, verlöscht auch die Flamme einer Wachskerze. In Wasser ist das Brom nur in geringer Menge löslich, in Alkohol etwas mehr, noch mehr in Aether. Die Lösung ist hyacinthroth, entfärbt sich allmählig und enthält dann Bromwasserstoffsäure. Das Brom bleicht und entfärbt gefärbte vegetabilische Substanzen gleich dem Chlor, wirkt überhaupt, wie dieses, auf organische Substanzen zerstörend, jedoch in etwas geringerem Grade. Die thierische Haut wird davon gelb gefärbt, welche Farbe erst bei Erneuerung der Epidermis verschwindet. Stärkemehl wird davon gelb gefärbt. Mit dem Sauerstoffe bildet das Brom die Brom(sauerstoff)säure, mit dem Wasserstoffe die Bromwasserstoffsäure, eine sehr starke, der Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure, ähnliche Säure. Ueberhaupt schliesst es sich in seinem chemischen Verhalten so nahe an das Chlor an, dass fast Alles, was von diesem gesagt werden kann, auch von dem Brom gilt; doch sind seine chemischen Verwandschaften zu andern Körpern etwas schwächer wie die des Chlors, aber stärker wie die des Jods.

Das Brom ist bisweilen, jedoch nur selten, als Heilmittel angewandt worden, und zwar als Bromkalium oder Bromnatrium, die wie Jodkalium dargestellt werden; indessen zeigen diese Verbindungen mehr Aehnlichkeit mit den entsprechenden Chlorverbindungen, wie dem Kochsalze, als den Jodverbindungen, dem Jodkalium, und haben sich wenig wirksam erwiesen.

Calcaria. *Kalk.*

(Calcaria usta. Calx viva. *Gebrannter Kalk.*)

[Oxydum calcicum. *Calciumoxyd.*]

Die Kalkerde kommt in allen drei Naturreichen vor, als kohlensaurer, schwefelsaurer, phosphorsaurer, salpetersaurer, salzsaurer, flussspathsaurer, arsensaurer u. s. w. Kalk, und in Verbindung mit andern Erden. Am häufigsten findet sie sich im Mineralreiche und kommt hier in grosser Menge mit Kohlensäure verbunden, als Kalkstein, Kreide, und mit Schwefelsäure als Gips vor. Im Thierreiche werden von ihr als phosphorsaure oder kohlensaure Kalkerde die festen Theile, nämlich die Knochen, gebildet. Im Pflanzenreiche macht sie die Basis mehrerer Salze aus.

Reine Kalkerde kann nur aus der kohlensauren Kalkerde durch Glühen, wodurch die Kohlensäure ausgetrieben wird, bereitet werden. Im Grossen wird der gemeine Kalkstein in besondern Oefen gebrannt und dadurch in gebrannten Kalk verwandelt. Der Kalkstein ist aber nicht reine kohlensaure Kalkerde, sondern er enthält mehr oder weniger Kieselerde, Thonerde, Eisen u. s. w., und wenn der Gehalt an diesen Beimengungen zu gross ist, so wird ein solcher Kalkstein, besonders wenn die Hitze beim Brennen etwas zu stark war, zu sogenanntem todtgebrannten Kalke, d. h. er hat nicht mehr die Eigenschaft, sich mit Wasser zu löschen; Kalk-, Kiesel- und Thonerde sind nämlich in der Hitze zu einer unauflöslichen Verbindung zusammengeschmolzen, die also vom Wasser nicht angegriffen wird. Je weniger die kohlensaure Kalkerde durch fremde Beimengungen verunreinigt war, desto reiner wird die nach dem Glühen zurückbleibende Kalkerde sein. Die schon bei der gewöhnlichen Temperatur gasförmige Kohlensäure kann zwar von den starken Basen, wie Kali und Natron, selbst durch die grösste Hitze nicht ausgetrieben werden, und dieses gilt auch noch von der kohlensauren Baryterde und, wenn gleich nicht mehr unbedingt,

Digitized by Google

von der kohlensauren Strontianerde, indem diese letztere zwar nicht bei gewöhnlicher Glühhitze, aber doch durch gutes, mit einem Gebläse in einer Esse unterhaltenes Feuer, oder durch Glühen in einem Strome von Wassergas kaustisch gebrannt werden kann, aber die Kalkerde, eine schon schwächere Base, kann die mit ihr verbundene Kohlensäure nicht zurückhalten, wenn ihre Neigung zur Gasform durch bis zum Glühen vermehrte Hitze gesteigert wird, so dass die Kalkerde im ätzenden Zustande zurückbleibt, gemengt mit den Substanzen, welche die kohlensaure Kalkerde als Beimengungen enthalten hatte. Die Kreide enthält von diesen schon bedeutend weniger als der Kalkstein, ist jedoch keineswegs frei davon. Austerschalen, Muscheln u. dergl. enthalten etwas phosphorsaure Kalkerde und organisches Gewebe, bei dessen Zerstörung durch das Feuer sich etwas Schwefelcalcium bildet, von dem Schwefelgehalte der thierischen Substanzen herrührend. Ganz reine kohlensaure Kalkerde ist der isländische Doppelspath und völlig weisser reiner Marmor, den man als Abfall von Bildhauern erhält. Künstlich kann man reinen kohlensauren Kalk bereiten durch Auflösen von geglühten Austerschalen in Salzsäure, Abscheiden des phosphorsauren Kalkes durch Aetzammoniak und Fällen des kohlensauren Kalkes durch kohlensaures Ammoniak. Diese kohlensauren Kalke werden durch lange anhaltendes Rothglühfeuer ätzend gemacht; den letzten Rest von Kohlensäure entfernt man durch Anfeuchten mit Wasser, Löschen des Kalkes und nochmaliges starkes Glühen in einem bedeckten Platintiegel, in welchem er aber nicht eingedrückt sein muss. Auch kann man das Brennen des Kalkes in einer Retorte verrichten, wenn man Wasserdämpfe über den Kalk leitet, in welchem Falle sich die Kohlensäure weit schneller entwickelt und der Kalk fast eben so bald durchgebrannt wird, als im offenen Feuer. Diese Erscheinung wird nicht bloss durch die Wasserdämpfe, sondern auch durch die atmosphärische Luft und durch jede andere Gasart, mit Ausnahme des kohlensauren Gases, bewirkt. Die Ursache davon ist, dass das kohlensaure Gas in einer andern Gasart sich leichter verflüchtigt als in dem kohlensauren Gase, welches den Apparat anfüllt und durch seine Trägheit oder seinen Druck der Entwickelung des übrigen entgegenwirkt.

Wenn Marmor, Kreide oder Schneckenschalen zwischen glühenden Kohlen gebrannt werden, so werden die Stücke auf der Oberfläche grau und bräunlich von der Asche, die sich daranhängt und zuweilen mit der Kalkerde zusammenschmilzt. Diese unreine Rinde muss man abschaben und jedes Stück entzwei brechen, weil es zuweilen der Fall ist, dass inwendig noch ein unzersetzter Kern von kohlensaurer Kalkerde sitzt, der vom gebrannten abgesondert werden muss. Um dieser Verunreinigung der Kalkstücke auf ihrer Aussenseite vorzubeugen, hat man vorgeschlagen, den Marmor oder Kalkspath in einem bedeckten Tiegel oder in einer steinernen Retorte zu brennen. In diesem Falle wird aber eine vielfach grössere Hitze zur Austreibung der Kohlensäure erfordert, und wenn man den Kalk zu stark zusammendrückt und einer zu schnellen Hitze aussetzt, so schmilzt er um den Rand des Tiegels herum, ohne seine Kohlensäure zu verlieren, und widersteht dann noch mehr der Einwirkung des Feuers. Die Benutzung der Wasserdämpfe begegnet diesem Uebelstande.

Die reine Kalkerde ist weich und fühlt sich in Stücken leicht an, wiewohl ihr spec. Gew. 2,3 beträgt. Sie ist unschmelzbar und hat einen scharfen, fressenden Laugengeschmack, und wenn sie mit Wasser übergossen wird, einen eigenthümlichen Geruch, fast wie Lauge. Mit Wasser übergossen erhitzt sie sich, zischt, als ob man Wasser auf heissen Sand gösse, und zerfällt zu einem weissen voluminösen Pulver, welches das Hydrat der Kalkerde ist. Sogar Kalkerde, die mit Schnee zusammengerieben wird, entwickelt Wärme. Diese entstehende

Digitized by Google

Hitze müssen wir der starken Verwandschaft der Kalkerde zum Wasser zuschreiben, indem jederzeit, wenn starke Verwandschaften zur Vereinigung, starke elektrische Gegensätze zur Ausgleichung gelangen, mehr oder weniger Wärme frei wird. Das Kalkerdehydrat ist demnach als eine wirkliche chemische Verbindung anzusehen, in welcher das Wasser die Stelle der Säure vertritt; daher es auch wassersaure Kalkerde genannt werden könnte. In dieser Verbindung enthalten Säure und Base gleich viel Sauerstoff. Das Kalkerdehydrat besteht aus 76 Kalkerde und 24 Wasser; seine stöchiometrische Zahl ist $\dot{Ca}\dot{H} = 468{,}498$. Uebergiesst man die Kalkerde mit mehr Wasser, als zu ihrem Ablöschen erfordert wird, so erhärtet sie beim Austrocknen zu einer festen, zusammenhängenden Masse; in noch grösserer Menge Wasser wird das Kalkerdehydrat aufgelöst und bildet das Kalkwasser.

Humphry Davy hat zuerst im Jahre 1808 nachgewiesen, dass auch die Kalkerde aus einem metallischen Radicale und Sauerstoff zusammengesetzt sei. Um das metallische Calcium zu erhalten, bedient man sich des Quecksilbers als negativen Leiters, worauf man das Hydrat der Erde legt, das mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt worden ist. In diesen Brei führt man einen Platindraht vom positiven Pole ein. Die elektrische Batterie muss eine grössere Anzahl Scheiben und eine grössere Intensität haben, weil sonst nur das Wasser zersetzt wird. Das erhaltene Amalgam bekleidet sich in der Luft augenblicklich mit einer schwarzen Rinde von Kalkerde und Quecksilberoxydul. Ein sehr concentrirtes Amalgam fliesst nur langsam, wie Platinamalgam, und überzieht sich an der Luft mit einer so dicken schwarzen Rinde, dass die Masse fest wird. Wird das Amalgam in gläsernen Gefässen, die mit Wasserstoffgas gefüllt sind, der Destillation unterworfen, so geht das Quecksilber grösstentheils über, und das hierdurch vom grössten Theile des Quecksilbers befreite Calcium ist fest, hart, von glänzendem, grau-, beinahe silberweissem Ansehen, entzündet sich leicht an der Luft und verbrennt zu Kalkerde, welche demnach ein Oxyd des Calciums, Calciumoxyd, ist und aus 71,91 metallischem Radical und 28,09 Sauerstoff besteht. Ihre stöchiometrische Zahl ist $\dot{Ca} = 356{,}019$. Bohrt man in krystallisirten Gips ein Loch und legt eine kleine Kugel von Kaliumamalgam, oder besser, Natriumamalgam, aus Quecksilber und Kalium oder Natrium bereitet, hinein, so erhält man auf eine leichte Weise Calciumamalgam.

Auch die übrigen Erden, als Baryt, Strontian, Bittererde u. s. w., sind Oxyde metallischer Radicale, des Baryum, Strontium, Magnium u. s. w., wie durch Davy, Berzelius u. a. ausser Zweifel gesetzt ist.

Die Kalkerde steht in ihren Verwandschaften meistens dem Baryt, Strontian, Kali und Natron nach, geht aber dem Ammoniak und der Talkerde vor.

Die Reinheit des Kalkes erkennt man daran, dass er sich mit Wasser leicht löscht und in verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure schnell und ohne Aufbrausen auflöst; die Auflösung darf durch Cyaneisenkalium nicht blau werden und Aetzammoniakflüssigkeit darf damit keinen Niederschlag geben. Zum pharmaceutischen Gebrauche dient indessen der aus dem Kalksteine gebrannte Kalk, der, wie die mehr oder weniger graue oder gelbliche Farbe schon anzeigt, stets unrein ist, und Thonerde, Kieselerde, Eisenoxyd, zuweilen auch etwas Talkerde und Manganoxyd enthält; er muss nur möglichst frei von Kohlensäure sein und sich mit Wasser gut löschen. Um ihm diese Eigenschaften zu erhalten, muss er vor dem Zutritte der Luft gut geschützt aufbewahrt werden, damit er sich nicht in kohlensauren Kalk verwandle und zerfalle.

Digitized by Google

Die technische Anwendung des Kalkes zur Bereitung des Mörtels ist bekannt.

Aber auch von den Salzen, welche die Kalkerde mit den verschiedenen Säuren bildet, haben einige durch ihre weite Verbreitung und Benutzung ein grösseres Interesse. Dahin gehört zunächst

Die kohlensaure Kalkerde. Dieselbe bildet als weisse Kreide, *Creta alba*, ganze Gebirgsketten in England, Frankreich, Italien, Spanien, Dänemark, Norwegen u. s. w. Sehr verbreitet ist sie als Marmor, ferner als Kalkspath, Erbsenstein, Austerschalen, Muschelschalen u. s. w. Von diesen wählt man gewöhnlich die Kreide zur Entwickelung des Kohlensäuregases durch Schwefelsäure oder Salzsäure. Die Kreide enthält nur 2 Proc. Thonerde, etwas Kieselerde, auch ein wenig Eisenoxyd, gewöhnlich auch eine Spur Manganoxyd. Ihr spec. Gew. ist = 2,4.

Die schwefelsaure Kalkerde findet sich als Gips in ziemlich grosser Menge in der Natur; er kommt in grossen Krystallen oder in Stücken vor, die bald undeutlich krystallisirt, bald unrein und dem Kalksteine ähnlich sind. Die Mineralogen unterscheiden, nach der verschiedenen Krystallform, den Anhydrit oder prismatischen Gips, den Selenit oder spathigen Gips, den blättrigen gekörnten Gips, dichten Gips, faserigen Gips u. s. w. Zu dem spathigen Gipse gehört das Marienglas, Frauenеis (*Glacies Mariae, Lapis specularis*), so genannt, weil es in alten Zeiten in Russland, wo es in grosser Menge vorhanden ist, auch jetzt noch, zu Fensterglas gebraucht worden ist. Es ist grau, weiss und gelb, zuweilen Regenbogenfarben spielend, in dünnen Stücken biegsam, aber unelastisch. Spec. Schwere 2,3. Bestandtheile desselben sind nach Buchholz: 33,9 Kalk, 43,9 Schwefelsäure, 21,0 Wasser und 1,2 Verlust. Wenn die blättrigen und dichten Gipse rein und im Stande sind, eine gute Politur anzunehmen, so werden sie von den Künstlern Alabaster genannt und zu Bildsäulen und Gefässen verarbeitet. Die gröbern Sorten werden durch Brennen in den sogenannten Gips verwandelt. Bei diesem Brennen verliert der natürliche schwefelsaure Kalk sein Wasser, blättert sich auf, zerfällt und bildet dann, wenn er im gepulverten Zustande wieder mit Wasser eingerührt wird, anfangs einen Teig, der aber bald erhärtet, indem das Wasser in den festen Zustand des Krystallwassers übergeht, wobei Wärme frei wird. Der zu stark gebrannte Gips und der wasserleere natürliche Gips, Anhydrit, verbinden sich nur höchst langsam mit dem Wasser. Der Anhydrit hat daher auch ein spec. Gew. von 2,96 und besteht aus 41,75 Kalk, 55 Schwefelsäure und 1,0 salzsaurem Natron; er blättert sich daher auch nicht im Feuer auf und zerfällt nicht.

Diese Verbindung der Kalkerde mit der Schwefelsäure wird aber auch sehr häufig bei chemischen Operationen gebildet und erscheint dann als ein weisses Pulver, doch kann er auch aus der wässrigen Lösung durch langsames Verdampfen in Nadeln angeschossen erhalten werden. Der Gips löst sich nämlich in 460 kalten und eben so viel heissen Wassers auf. Die Auflösung hat einen schwachen faden Geschmack. Bestandtheile nach Buchholz: Kalk 33; Schwefelsäure 46; Wasser 21. Im wasserleeren Zustande nach Berzelius: Kalk 42; Schwefelsäure 58. Er ist $\dot{Ca}\ddot{S}$; der krystallisirte $\dot{Ca}\ddot{S} + 2\dot{H}$.

Der gebrannte Gips wird häufig angewendet, um anatomische und andere Figuren, welche zum Schmucke dienen sollen, abzumodelliren; ferner zu Stuccaturarbeiten u. s. w. In der Pharmacie wird er zum Kitten und Lutiren benutzt.

Digitized by Google

Calcaria hypochlorosa. *Unterchlorigsaurer Kalk.*

(Calcaria chlorata. Chloretum Calcariae. Chlorum Calcariae. *Chlorkalk.* Subchloris calcicus.)

Ein krümliches, schmuzig weisses Pulver, einen dem Chlor ähnlichen Geruch verbreitend, in Wasser nicht völlig auflöslich, in der Luft feucht werdend. Man sehe darauf, dass er nicht eine geringere Quantität als 20 Procent Chlor gebe. Er besteht aus unterchlorigsaurer Kalkerde, Chlorcalcium und Kalkhydrat. Wird in chemischen Fabriken bereitet. Er muss in gut verschlossenen, von dem Lichte entfernten Gefässen aufbewahrt und die Auflösung nur dann filtrirt dispensirt werden, wenn es verlangt wird.

Der Chlorkalk, von TENNANT im Jahre 1798 dargestellt, erhielt sehr bald unter dem Namen TENNANT'S Bleichpulver eine sehr ausgedehnte technische Anwendung. Die Darstellung desselben, die jetzt nur noch fabrikmässig geschieht, gründet sich auf die Eigenschaft des trocknen Kalkhydrats, langsam zugeleitetes Chlorgas kräftig und in bestimmten Verhältnissen zu absorbiren. Der hierzu zu verwendende Kalk muss möglichst rein sein, je reiner, desto besser; Kalkspath, Marmor, Kreide sind vorzüglich geeignet, gewöhnlich werden Kalksteine benutzt, jedoch sind eisenschüssige und mergelartige, d. h. mit Thonerde und kohlensaurer Magnesia verunreinigte, unbrauchbar. Diese Kalksteine werden unmittelbar vor ihrer Anwendung durch Brennen und Löschen des gebrannten Kalks in gleichmässiges pulverförmiges Kalkhydrat verwandelt und dieses nöthigenfalls durchgesiebt. Bei längerer Aufbewahrung des Kalkhydrats würde es sich wieder in kohlensauren Kalk verwandeln und dadurch zu diesem Zwecke unbrauchbar werden.

Um nun das frisch bereitete Kalkhydrat mit Chlor zu sättigen, werden zwei Methoden befolgt, nämlich in Töpfen oder in Kammern.

Bei der erstern Methode wählt man cylindrische Töpfe von Steingut, die ungefähr 1 Fuss Durchmesser haben und so hoch sind, dass sie etwa 10 Pfund Kalkhydrat fassen können. In diese Töpfe reicht ein umgekehrter Trichter von Steingut hinab, dessen Rand zur Durchlassung des Gases mit kleinen wellen- oder halbkreisförmigen Ein- und Ausbiegungen versehen ist. Um diesen Trichter schüttet man das Kalkhydrat locker ein, so dass der Topf beinahe ganz angefüllt wird, bedeckt denselben mit einem etwas überstehenden hölzernen Deckel, in dessen Mitte sich ein Loch zur Durchlassung des Gasleitungsrohres befindet. Solcher Töpfe beschickt man 20 bis 30 mit Kalkhydrat und stellt sie sämmtlich in einen gemauerten Behälter, in welchem sich öfters zu erneuerndes kaltes Wasser, bis zu den Handgriffen der Töpfe reichend, befindet, neben einander auf. Das aus dem Entwickelungsrohre austretende Chlor lässt man in die Mitte eines längs dieser Töpfe hinlaufenden Rohres eintreten, welches mit dem Trichter eines jeden Topfes in Verbindung gebracht ist, so dass das Chlorgas jedem Topfe zugeführt wird. Bei der raschen Absorption desselben durch das Kalkhydrat wird Wärme frei, die aber durch das kalte Wasser des Bassins abgeleitet wird, so dass die Temperatur nicht zu hoch sich steigern kann. Bei der Absorption des Chlors durch das Kalkhydrat wird aber auch Wasser frei, welches von dem neu entstandenen Chlorcalcium gebunden wird, wodurch der erzeugte Chlorkalk Zusammenhang und Festigkeit erhält, ohne dass jedoch da-

Digitized by Google

durch das weitere Eindringen des Chlors in das noch unveränderte Kalkhydrat besonders erschwert würde. Zuweilen wird dadurch der Chlorkalk in den Töpfen so fest, dass er mit eisernen Meisseln losgestossen werden muss, was namentlich dann eintritt, wenn das Kalkhydrat mehr als 1 At. Wasser enthielt. Der auf diese Weise bereitete Chlorkalk ist gewöhnlich von der Güte, dass er fast als das reine Bleichsalz von der weiter unten anzugebenden Zusammensetzung betrachtet werden kann; jedoch ist sein Chlorgehalt immer noch etwas geringer, als er der Rechnung nach sein sollte.

Bei weitem häufiger ist das Verfahren, die Absorption des Chlorgases vom Kalkhydrate in Kammern zu bewirken. Die Kammern werden von guten Backsteinen, die durch einen Mörtel aus Harz und Theer verbunden sind, luftdicht und mit gewölbter Decke aufgeführt. Sie müssen mit Eingang und gegenüberstehenden Lüftungsfenstern versehen sein, welche luftdicht verschlossen werden können. Auf hölzernen Gerüsten, die so angebracht sind, dass ein Arbeiter sie beschicken kann, stellt man nun von geschältem Weidenreisig geflochtene Horden so dicht über einander auf, dass auf jeder Horde eine zollhohe, locker aufgeschüttete Lage von Kalkhydrat angebracht werden kann. In die so beschickte luftdicht verschlossene Kammer leitet man dann, am besten während der kalten Jahreszeit, von der Decke aus Chlorgas, an einem oder an mehreren Punkten, je nach der Grösse der Kammer, ein. Die Menge des nöthigen Chlors wird hier wie dort nach der Menge des angewandten Kalkhydrats berechnet. Wie langsam aber auch das Chlorgas eingeleitet werden mag, so steigt die Temperatur der Kammer doch leicht bis auf 37,5° C. = 30° R. und darüber, weshalb es gut ist, ein von aussen zu beobachtendes Thermometer in der Kammer anzubringen, um das Zuleiten des Chlorgases so reguliren zu können, dass die Temperatur im Innern der Kammer nicht über 30° R. steige; hiervon hängt das Gelingen der Chlorkalkbildung ab (s. Liquor Chlori, die Oxydationsstufen).

Nach Beendigung der Operation, wenn die Temperatur im Innern der Kammer wieder bis auf 16,25—17,5° C. = 13—14° R. gefallen ist, öffnet man dieselbe und lüftet sie so schnell als möglich aus, worauf zur Entleerung der Horden geschritten wird. Der Chlorkalk der Kammern ist selten so fest als der aus den Töpfen zusammengesinterte, daher auch gewöhnlich weisser von Farbe; dagegen ist er nie so mit Chlor gesättigt als der Topfchlorkalk, und überdies von den verschiedenen Horden von verschiedener Beschaffenheit, so dass oft eine Sortirung vorgenommen und der zu schwache Chlorkalk zum zweiten Male in die Kammer gebracht werden muss und eine Mischung der Sorten hier unerlässlich ist. Der so gemischte und geprüfte Chlorkalk wird in guten, mit weissem Papiere ausgekleideten Fässern fest eingestampft, die Fässer mit guten Böden verschlossen, letztere mit Gipsbrei ausgegossen und so in den Handel gebracht.

Ein guter Chlorkalk des Handels muss ein völlig weisses (sowohl der Topfchlorkalk als der Kammerchlorkalk sind anfangs nicht völlig weiss, werden es aber bald durchs Lagern) gleichförmiges Pulver darstellen, welches einen schwachen Geruch nach Chlor besitzt. An der Luft muss er nur langsam Feuchtigkeit anziehen, mit wenig Wasser sich leicht zu einem zarten Brei anrühren lassen und ohne grossen Rückstand in 20 Th. Wasser löslich sein. Die Auflösung reagirt alkalisch. Etwas überschüssiger Kalk ist nothwendig, denn hierdurch wird die leichte Zersetzbarkeit des Chlorkalks durch die Luft verhindert, indem derselbe die Kohlensäure anzieht, welche sonst den Chlorkalk zersetzen würde.

Ueber die chemische Constitution des Chlorkalks sind nach einander verschiedene Ansichten herrschend gewesen. Anfangs glaubte man, dass das Chlor mit dem Aetzkalke unter Vermittelung des Hydratwassers unmittelbar eine Ver-

Digitized by Google

einigung eingehe. Berzelius zeigte dann aber, dass hier ganz etwas Aehnliches vor sich gehen müsse, wie bei Einwirkung des Schwefels auf Alkalien und alkalische Erden, dass hier wie dort eine theilweise Reduction der oxydirten Base und theilweise Oxydation des einwirkenden elementaren Körpers eintreten müsse. So wie dort Schwefelkalium oder Schwefelcalcium und gleichzeitig schwefligsaures oder unterschwefligsaures Kali oder Kalkerde, je nach den Umständen, sich bilden, so müssen auch hier Chlorkalium oder Chlorcalcium und gleichzeitig chlorigsaures oder unterchlorigsaures Kali oder Kalkerde, je nach den Umständen, entstehen. Bei *Liquor Chlori* wird es weiter ausgeführt werden, dass es ganz und gar von Nebenumständen abhängt, welche von den Säuren des Chlors bei der Zersetzung oxydirter Körper durch Chlor entsteht. Die Theilung geschieht so leicht auf verschiedene Weise, dass wir oft gar nicht durch zuverlässige Versuche bestimmen können, welche von den bleichenden Säuren des Chlors in den Bleichsalzen enthalten ist; versuchen wir sie auszutreiben, so setzen sie sich in stabilere Verhältnisse um, die vorher nicht existirten. In dem Chlorkalke nahm man nun längere Zeit hindurch eine Verbindung von chlorigsaurer Kalkerde mit Chlorcalcium an, $\dot{Ca}\ddot{Cl} + 3\,Ca\,Cl$, welche Verbindung aus 4 $\dot{Ca}$ u. 4 Cl entstehen kann. Die bleichende Eigenschaft des Chlorkalks erklärte man dadurch, dass beide Bestandtheile desselben durch eine Säure, wie Schwefelsäure, oder auch die Kohlensäure der Luft, gleichzeitig zersetzt würden, und zwar in der Art, dass die 3 At. Calcium aus dem Chlorcalcium (3 Ca Cl) durch den Sauerstoff von 3 At. Wasser oxydirt werden, um sich mit der Schwefelsäure verbinden zu können, wobei die 3 At. Wasserstoff aus dem Wasser mit dem Chlor aus dem Chlorcalcium zusammentreten und 3 At. Chlorwasserstoff bilden, dass gleichzeitig die chlorige Säure aus dem chlorigsauren Kalke durch dieselbe Säure abgeschieden werde, und nun im Augenblicke des Zusammentreffens chlorige Säure und Chlorwasserstoff sich gegenseitig zersetzen, und dass nun als Zersetzungsproducte Wasser und Chlor auftreten, $3\,Cl\dot{H} + \ddot{Cl} = 3\,\dot{H} + 4\,Cl$; das freiwerdende Chlor bedinge also die bleichende Eigenschaft des Chlorkalks. Nach der Entdeckung der unterchlorigen Säure durch Balard änderte sich aber die Ansicht über die Constitution der Bleichsalze in Beziehung auf die darin enthaltene Säuerungsstufe des Chlors. Die unterchlorige Säure nämlich, im isolirten Zustande dargestellt und untersucht, zeigt entschieden bleichende Eigenschaften und theilt dieselben auch den Basen, Alkalien und alkalischen Erden, von denen sie leicht absorbirt wird, mit, so dass es nahe liegt, diese Säure auch in den Bleichsalzen anzunehmen. Wenn also 2 At. Chlor zu 2 At. Kalkhydrat geleitet werden, so entstehen bei niedrigen Temperaturgraden: 1 At. unterchlorigsaure Kalkerde und 1 At. Chlorcalcium, womit die 2 At. Wasser aus dem Kalkhydrate vereinigt bleiben; aus $2\,Cl + 2\,\dot{Ca}\dot{H}$ entstehen $\dot{Ca}\dot{Cl} + Ca\,Cl + 2\,\dot{H}$.

Dass in der Wirklichkeit der Prozess niemals so geleitet werden könne, dass nur gerade die eben verzeichnete Verbindung daraus hervorgehe, ja dass etwas überschüssiges Kalkhydrat eine für das Präparat nützliche Beimischung ist, ist schon oben angeführt worden. Hat sich während der Operation die Temperatur zu sehr gesteigert, so hat sich chlorsaure Kalkerde gebildet, welche für den Zweck des Bleichens ganz nutzlos ist. Ist das Präparat der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so äussert die in derselben vorhandene Kohlensäure ihre zersetzende Einwirkung auf die unterchlorigsaure Kalkerde dadurch, dass sie unter Austreibung der unterchlorigen Säure sich mit der Kalkerde verbindet, dass ferner diese sehr leicht in ihre Bestandtheile zerfallende Säure ihren Sauerstoff an das Calcium des Chlorcalciums abgiebt, welches nun als Kalkerde gleichfalls Kohlensäure aus der Luft aufnimmt, wodurch das Chlor aus beiden

Digitized by Google

Verbindungen abdampft. Dasselbe gilt von der chlorigsauren Kalkerde, wenn man diese in dem Chlorkalke annehmen will.

Die Brauchbarkeit des Chlorkalks ist bedingt durch seinen Gehalt an bleichendem Chlor oder seinen Verbindungen, und es ist daher von grosser Wichtigkeit, diesen Gehalt auf eine wenig umständliche Weise und mit einiger Sicherheit ermitteln zu können. Descroizilles bediente sich hierzu des Indigo's und bereitete hierzu eine Auflösung von 1 Th. des reinsten Indigo's in 9 Th. Schwefelsäure, wozu er 990 Th. Wasser hinzufügte, so dass das Gewicht der ganzen blauen Flüssigkeit 1000 betrug. In eine graduirte, mit einem Glasstöpsel verschliessbare Glasröhre (Chlorimeter, Decolorimeter) giesst man so viel von der verdünnten Indigoauflösung, dass sie an den mit 0 bezeichneten Strich reicht; von hier aus ist die Röhre in gleiche Theile getheilt, die mit fortlaufenden Nummern in der Richtung nach dem offnen Ende zu bezeichnet sind. Man löst nun ein bestimmtes Gewicht Chlorkalk in Wasser auf und fügt von dieser Auflösung zu der Indigoauflösung vorsichtig so viel hinzu, bis die Farbe durch Grün in Gelb übergegangen ist. An den Graden in der Röhre liest man die Menge der chlorhaltigen Flüssigkeit ab, welche nöthig war, um diese Wirkung hervorzubringen; je weniger davon gebraucht wurde, desto grösser war der Chlorgehalt der Flüssigkeit. Durch dieses Verfahren erhält man nun die relativen Chlormengen, welche in verschiedenen Sorten Chlorkalk enthalten sind, die man mit einander vergleichen will, woraus sich dann auch ihr relativer Werth ergiebt.

Im Jahre 1824 machte Gay-Lussac (Dingl. polytechn. Journ. XIV. 422) ein auf dasselbe Princip gegründetes Verfahren bekannt, wonach sich der absolute Chlorgehalt bestimmen lässt. Die mit 9 Th. concentr. Schwefelsäure bereitete Auflösung von 1 Th. des besten Indigo's wird mit so viel Wasser verdünnt, dass 10 Raumtheile dieser verdünnten Auflösung von einem Raumtheile Chlorgas bei 0° Temperatur und 28 Zoll Barometerhöhe gerade entfärbt werden. Jeden einfachen Raumtheil, der also durch $\frac{1}{10}$ Volumen Chlorgas entfärbt wird, nennt man einen Grad und theilt ihn in Zehntel. Setzt man nun von dieser Indigoauflösung so lange zu einer Chlorkalklösung von bestimmtem Gehalte hinzu, bis die Farbe in die blassgrünliche übergeht, so zeigen die verbrauchten Grade direct den Chlorgehalt an. Indessen wird selbst bei sorgfältiger Befolgung der Vorschrift kein sehr genaues Resultat erhalten. Es zeigen sich Verschiedenheiten, je nachdem man die Indigoauflösung auf einmal oder allmählig zu der Chlorkalklösung giesst, oder diese zu jener; ferner wird die Indigoauflösung schon durch Kalkwasser allein bis zu einem gewissen Grade entfärbt, auch soll chlorsaurer Kalk entfärbend wirken. Die grösste Schwierigkeit aber bietet die Veränderlichkeit der Indigoauflösung dar, die bei dem Aufbewahren, selbst wenn sie ganz vor dem Lichte geschützt ist, allmählig an Indigblau abnimmt und natürlich dann völlig unbrauchbare Resultate giebt.

Andere Methoden, auf Oxydation des Schwefelbaryums zu schwefelsaurer Baryterde, Zersetzung des Ammoniaks und Messung des entwickelten Stickstoffgases, Verwandlung des Quecksilberchlorürs in Quecksilberchlorid gegründet, können hier nur erwähnt werden.

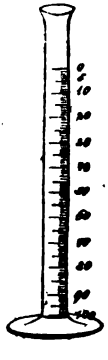
Im Jahre 1835 publicirte Gay-Lussac (ebend. LX. 128) eine neue Abhandlung über die Chlorometrie, in welcher er drei Verfahrungsweisen beschrieben hat, von denen die erste auf der Eigenschaft des Chlors beruht, die arsenige Säure in Arsensäure zu verwandeln, und der Zeitpunkt von dem Aufhören dieser Einwirkung wird durch Indigoauflösung erkannt, auf welche die Chlorkalklösung nicht eher farbeverändernd, ins Grünliche nämlich, einwirkt, als bis alle arsenige Säure in Arsensäure verwandelt ist. Dasselbe erfolgt, wenn Quecksilberoxydul oder Kaliumeisencyanür mit Chlorkalk behandelt wird. Die Probe

Digitized by Google

mit der arsenigen Säure gewährt bei hinreichender Accuratesse sehr zuverlässige Resultate, und wird auch, vorzüglich in Frankreich, fast allgemein befolgt. Die weitere Auseinandersetzung dieser Methode (nachzulesen im Handwörterb. der Chemie von LIEBIG, POGGENDORF und WÖHLER II. 1842. 203) kann aber hier gleichfalls übergangen werden, weil die von GRAHAM (Lehrb. d. Chem. 1840. II. 439) angegebene Methode alle übrigen an Einfachheit und Sicherheit übertrifft.

GRAHAM'S Methode beruht auf der Eigenschaft der bleichenden Verbindung des Chlorkalks, das schwefelsaure Eisenoxydul in schwefelsaures Eisenoxyd zu verwandeln. Hierzu sind auf je 39 Gewichtstheile Eisenvitriol 5 Th. Chlor erforderlich. Da nur ein völlig oxydfreies schwefelsaures Eisenoxydul zu den chlorimetrischen Versuchen anwendbar ist, so muss ein solches besonders auf folgende Weise bereitet werden. Man löst rostfreie eiserne Nägel in verdünnter Schwefelsäure, zuletzt unter Erwärmen, auf, filtrirt die noch etwas warme Lösung ab und versetzt dieselbe, sowie sie abläuft, mit Weingeist, so lange noch ein Niederschlag dadurch entsteht. Dieses niedergeschlagene reine schwefelsaure Eisenoxydul wird auf einem Filtrum gesammelt, mit Weingeist sorgfältig ausgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und dann zum Abtrocknen an der Luft ausgebreitet. Wenn das Salz nicht mehr nach Weingeist riecht, wird es in gut zu verschliessende Gefässe gebracht. Es muss ein trocknes krystallinisches Pulver von bläulich weisser Farbe darstellen; es hält sich dann, wenn es diese Beschaffenheit zeigt, nicht allein in verschlossenen Gefässen, sondern auch der Luft ausgesetzt, wenn diese nicht zu feucht ist, unverändert.

Zu den chlorimetrischen Versuchen werden 39 Gran Eisenvitriol (durch 5 Gran Chlor höher oxydirbar) in ungefähr 4 Loth Wasser geworfen, welche sich in einem Becher- oder Trinkglase befinden, und durch Umrühren mit einem Glasstabe aufgelöst. Die Auflösung wird mit etwas Schwefelsäure angesäuert. Hierauf schüttet man 50 Gran des zu prüfenden Chlorkalks in einen Porzellan- oder Serpentinmörser, zerreibt dieselben aufs Sorgfältigste mit Wasser zu einem höchst zarten Brei, verdünnt diesen mit Wasser, giesst die milchige Flüssigkeit in eine 100theilige Glasröhre, spült den Mörser mit etwas Wasser nach, setzt dann so viel Wasser hinzu, dass das Alkalimeter bis 0 angefüllt ist, und mischt den Inhalt durch einige Male wiederholtes Umkehren, indem man die Oeffnung der Röhre verschliesst. Man giesst nun von dieser Chlorkalkflüssigkeit in kleinen Portionen so lange zu der Eisenvitriollösung hinzu, bis dieselbe vollständig in Eisenoxydlösung verwandelt worden ist, und merkt sich dann die Anzahl der verbrauchten Grade der Chlorkalkflüssigkeit an. Die Umwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd wird sehr leicht durch das rothe Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanid, ermittelt, welches mit den Eisenoxydul-, nicht aber mit den Eisenoxydsalzen eine berlinerblaue Fällung hervorbringt. Man löst ein Körnchen dieses Salzes in ein wenig Wasser auf und besprengt einen Porzellanteller mit Tropfen dieser Auflösung. Nach jedem Eingiessen der Chlorkalkflüssigkeit in die Eisenvitriollösung und Umrühren mit dem Glasstabe taucht man diesen in einen auf dem Teller befindlichen Tropfen. So lange eine blaue Fällung in dem Tropfen entsteht, muss noch Chlorkalkflüssigkeit zugegeben werden; sobald aber statt der blauen Fällung eine braune Färbung oder Fällung erfolgt, ist die hinreichende Menge derselben verbraucht und alles Eisenoxydul in Eisenoxyd umgeändert. Je reicher der Chlorkalk an der bleichenden Chlorverbindung war, um desto weniger Grade sind aus dem Alkalimeter verbraucht



Digitized by Google

worden, denn die Anzahl von Graden, welche 5 Gran Chlor enthalten, wird immer diese Umänderung bewirken. Nach jedem Eingiessen der Chlorkalkflüssigkeit in die Eisenvitriollösung zeigt sich der Geruch des Chlors, in Folge der freien Säure, welche der Eisenvitriollösung zugesetzt worden war, daher diese nicht zu stark angesäuert werden muss. Wenn dieser Geruch nach dem Umrühren schnell wieder verschwindet, braucht man mit dem fernern Zugiessen nicht sehr ängstlich zu sein, man hat dann selbst noch nicht einmal nöthig, die angegebene Prüfung zu machen; sobald aber der Chlorgeruch langsam verschwindet, muss man vorsichtiger sein und die Prüfung nicht unterlassen. Nur der Geübte kann mit einiger Sicherheit bloss den Geruch als Anhaltspunkt benutzen. Bleibt nach dem letzten Eingiessen der Chlorkalkflüssigkeit in die Eisenvitriollösung, nach starkem Umrühren, noch ein schwacher Chlorgeruch, so ist die Umwandlung des Oxyduls in Oxyd vollständig erfolgt, und es ist also die erforderliche Menge von Chlorkalkflüssigkeit verbraucht. Den Chlorgehalt des Chlorkalkes findet man nach beendetem Versuche durch eine einfache Rechnung. Man hat nämlich anzusetzen: die verbrauchten Grade (*g*) der Chlorkalklösung zeigen 5 Gran Chlor an, wie viel zeigen 100 Grade (die ganze im Alkalimeter befindliche Menge) derselben an? $g : 5 = 100 : x$, und man erhält die Grane Chlor, welche in 50 Granen Chlorkalk (der zum Versuche angewendeten Menge) enthalten sind. Um nun den Gehalt in 100 Th., den Procentgehalt, zu finden, hat man nur die erhaltene Zahl mit 2 zu multipliciren. Sind z. B. zur Oxydation der 39 Grane Eisenvitriol 36 Grade der Chlorkalklösung verbraucht worden, so hat man $36 : 5 = 100 : x$; $x = 13{,}89$. Es sind also in 50 Gran Chlorkalk 13,89 Chlor enthalten, oder in 100 Granen ($13{,}89 \times 2 =$) 27,78 Gran. Ganz einfach kann man die Rechnung auf die Weise anstellen, dass man die Zahl 1000 durch die Anzahl der verbrauchten Grade von der Chlorkalkflüssigkeit dividirt, in diesem Falle also $\frac{1000}{36} = 27{,}78$. Waren 80 Grade verbraucht, so enthielt der Chlorkalk $\frac{1000}{80} = 12{,}5$ Proc. Chlor.

Obgleich dadurch die Rechnung ganz einfach wird, so hat man dennoch, um selbst diese zu sparen, folgende Tabelle entworfen:

Digitized by Google

Tabelle,

welche die Procente an bleichendem Chlor in Chlorkalk aus der verbrauchten Anzahl der Grade der Chlorkalkflüssigkeit angiebt, wenn zur Probe 39 Gran Eisenvitriol und 50 Gran Chlorkalk genommen worden sind.

Verbrauchte Grade der Chlorkalkflüssigkeit	Procente an bleichendem Chlor	Verbrauchte Grade der Chlorkalkflüssigkeit	Procente an bleichendem Chlor	Verbrauchte Grade der Chlorkalkflüssigkeit	Procente an bleichendem Chlor
33	30,3	53	18,8	73	13,7
34	29,4	54	18,5	74	13,5
35	28,6	55	18,2	75	13,3
36	28,0	56	17,8	76	13,1
37	27,0	57	17,5	77	13,0
38	26,3	58	17,2	78	12,8
39	25,6	59	17,0	79	12,7
40	25,0	60	16,7	80	12,5
41	24,4	61	16,4	81	12,3
42	24,0	62	16,1	82	12,2
43	23,3	63	15,9	83	12,0
44	22,7	64	15,6	84	11,9
45	22,2	65	15,4	85	11,7
46	21,7	66	15,1	86	11,6
47	21,3	67	14,9	87	11,5
48	20,8	68	14,7	88	11,3
49	20,4	69	14,5	89	11,2
50	20,0	70	14,3	90	11,1
51	19,6	71	14,0	95	10,5
52	19,2	72	13,9	100	10,0

Wenn der Chlorkalk weniger als 40 Procent Chlor enthält, so muss man 100 Gran davon zum Versuche anwenden und das Resultat der Rechnung, d. h. die in der Tabelle angezeigte Zahl, durch 2 dividiren, also z. B.

$\frac{4000}{36} = 27{,}78 : 2 = 13{,}89$, oder nach der Tabelle $28 : 2 = 14$.

$\frac{4000}{80} = 12{,}5 : 2 = 6{,}25$ oder nach der Tabelle $12{,}5 : 2 = 6{,}25$.

Hat man einen sehr guten Chlorkalk zu untersuchen, so kann man die Menge des Eisenvitriols verdoppeln, um eine grössere Anzahl von Graden der Chlorkalkflüssigkeit zu verbrauchen und dadurch den unvermeidlichen Versuchsfehler zu verkleinern, aber es ist einleuchtend, dass man die durch die obige Rechnung oder in der Tabelle aufgefundene Zahl mit 2 multipliciren müsse, so dass also dann der Chlorkalk bei 36 verbrauchten Graden 56 Proc., bei 80 Graden aber 25 Proc. an bleichendem Chlor enthalten würde. Die erstere Zahl kann zwar nicht vorkommen, sie soll aber auch nur als Beispiel dienen.

Versuche haben gezeigt, dass ungeachtet des Ansäuerns der Eisenvitriollösung mit Schwefelsäure (das man aber auch unterlassen kann), während der kurzen Zeit, welche die Probe erfordert, der etwanige Gehalt des Chlorkalkes an chlorsaurer Kalkerde nicht bemerkbar oxydirend auf den Eisenvitriol wirkt.

Das zu den Versuchen zu verwendende Kaliumeisencyanid muss völlig frei sein von dem Kaliumeisencyanür; findet sich dasselbe darin auch nur in geringer Menge, so kommt nicht die oben erwähnte braune Färbung zum Vorschein, sondern es erscheint, wenn der Eisenvitriol vollständig oxydirt ist, eine grün-

Digitized by Google

liche oder bläulich grüne Färbung, welche den Geübten zwar nicht stört, aber den Ungeübten leicht irre führen kann. Das rothe Blutlaugensalz, das Kaliumeisencyanid, ist rein, wenn seine Lösung in einem vollkommenen Eisenoxydsalze keine Spur einer blauen Färbung hervorbringt.

Der Chlorkalk findet zwar die ausgedehnteste Anwendung als Bleichmittel in den verschiedenen Gewerben, er ist aber auch ein äusserliches Heilmittel geworden und muss, um hierzu brauchbar zu sein, nach Vorschrift der Pharmakopöe wenigstens 20 Procent Chlor geben, was auf die oben angegebene Weise leicht ermittelt werden kann. Zum Gebrauche wird der Chlorkalk in einem Mörser mit dem vorgeschriebenen Wasser zerrieben, und die milchig trübe Flüssigkeit, die man nur kurze Zeit zum Absetzen der gröberen Theile hat stehen lassen, dispensirt.

Dass der Chlorkalk vor Luft und Licht geschützt aufbewahrt werden müsse, ergiebt sich aus der chemischen Beschaffenheit desselben.

Calcium chloratum. Chloretum Calcii. *Chlorcalcium.*
(Calcaria muriatica. *Salzsaurer Kalk.*)

Den salzsauren Kalk, aus dem Rückstande bei der Ausscheidung des Ammoniaks aus dem Salmiak erhalten, kannten schon im 15. Jahrhunderte die beiden Holland's; sie nannten ihn fixen Salmiak. Die chemische Beschaffenheit dieses Salzes blieb jedoch unbekannt, bis im 18. Jahrhunderte Bergman, Kirwan und Wenzel es in Kalk und Salzsäure zerlegten, auch die Verhältnisse dieser Bestandtheile angaben. Nach den Ansichten der jetzigen Chemie besteht er aus Chlor und Calcium.

Das Chlorcalcium findet sich gebildet im Meerwasser, auch in verschiedenen Quellwässern, welche kein kohlensaures Kali oder Natron enthalten. Es wird auch gelegentlich bei pharmaceutischen Arbeiten gewonnen, bei der Bereitung des ätzenden und des kohlensauren Ammoniaks, wo es im Rückstande bleibt, und dieses unreine Salz ist ein vortreffliches Entwässerungsmittel und findet als solches nicht selten bei chemischen und pharmaceutischen Operationen Anwendung. Zur Darstellung desselben wird der bei der Bereitung des Aetzammoniaks bleibende kalkhaltige Rückstand mit Wasser ausgezogen, die Auflösung, die basisches Chlorcalcium, d. h. eine Verbindung von Chlorcalcium, Calciumoxyd (Kalkerde) und Wasser, enthält, wird entweder mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, oder einige Zeit der Luft ausgesetzt, aus welcher Kohlensäure an den Kalk tritt, so dass der überschüssige Kalk als kohlensaurer Kalk abgeschieden wird, hierauf filtrirt, verdampft und das erhaltene Salz in einem eisernen Geschirre oder Tiegel so lange geschmolzen, bis sich nichts Flüchtiges mehr entwickelt. Im Anfange zerfliesst es in seinem Krystallwasser und schäumt stark auf, nachher wird die Masse wieder fest und schmilzt nun erst in der Rothglühhitze. Sobald sie ruhig fliesst, giesst man sie aus, pulvert die Masse noch warm in einem erwärmten eisernen Mörser, bringt das Pulver sogleich in luftdicht verschlossene Flaschen und hebt sie an einem trocknen Orte auf. Dieses geschmolzene trockne Salz nimmt, wenn es mit Wasser in Berührung kommt, Krystallwasser auf, und bei dieser Verbindung entsteht Wärme. Soll daher Chlorcalcium als kälteerregendes Mittel gebraucht werden, so muss das krystallisirte Salz oder in Pulverform dasjenige, welches bereits seinen Antheil Krystallwasser aufgenommen hat, angewandt werden. Hierzu ist es am besten tauglich, wenn man das flüssige Chlorcalcium so lange erhitzt, bis es in eine trockne, weisse, aufgeschwollene poröse Masse ver-

Digitized by Google

wandelt ist, die man dann ganz fein pulvert und durch ein Flortuch siebt, wobei das Salz sein durch die Hitze ausgetriebenes Krystallwasser wieder annehmen kann. Oder man raucht auch die Auflösung an einem kalten und trocknen Tage nur so weit ab, bis ein Tropfen, den man auf ein kaltes Blech fallen lässt, sogleich erstarrt, lässt dann die Flüssigkeit erstarren und pulvert die Masse. Mengt man dieses Pulver mit ½, ⅔ oder höchstens gleichen Theilen kalten Wassers oder noch besser Schnee, so wird bei der Auflösung Kälte hervorgebracht, die um so grösser ist, je kälter das Wasser oder der Schnee war.

Wird ein reines Chlorcalcium verlangt, so kann dieses nur unmittelbar aus reinen Substanzen dargestellt werden, nämlich durch Auflösen von reiner kohlensaurer Kalkerde, recht weissem Marmor oder auch Austerschalen, in reiner Salzsäure, Filtriren, Abdampfen und Krystallisiren.

Das Chlorcalcium schiesst, wenn die Auflösung desselben bis zur Syrupsdicke abgedampft und dann abgekühlt wird, in farblosen, durchsichtigen, vier- und sechsseitigen gestreiften Säulen an, mit scharf zulaufenden Endspitzen, von 1,76 spec. Gew., die aber in warmer Luft in ihrem Krystallwasser zerfliessen. Das zur Trockne abgerauchte Chlorcalcium stellt ein weisses Pulver dar, das schnell an der Luft zerfliesst. Das geschmolzene Salz hingegen ist eine weisse, durchscheinende, feste Masse von krystallinischem Gefüge, die sich mit Wasser stark erhitzt, aus der Luft ebenfalls Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst. Das Chlorcalcium schmeckt erwärmend, scharf, bitter, salzig. Sowohl das geglühte als das krystallisirte Chlorcalcium ist in Wasser und Alkohol auflöslich, und die letztere Auflösung brennt, wenn man sie anzündet, mit einer schönen gelbrothen Flamme. Es ist feuerbeständig, schmilzt aber in der Glühhitze. Chlorcalcium absorbirt Ammoniakgas, schwillt dabei auf und zerfällt zu Pulver. Bringt man das so gesättigte Chlorcalcium in Chlorgas, so entzündet es sich, und es wird Chlorwasserstoffsäure, Stickgas und Salmiak gebildet.

Das geschmolzene Chlorcalcium ist $Ca\,\dot{Cl} = 698{,}669$, und besteht hiernach aus 36,65 Calcium und 63,35 Chlor; das krystallisirte Salz ist $Ca\,\dot{Cl} + 6\,\dot{H} = 1373{,}543$, und enthält in 100 Th.: Chlorcalcium 50,87, Wasser 49,13. Wird Chlorcalcium mit Kalkhydrat gekocht, die Auflösung kochend heiss filtrirt und langsam erkalten gelassen, so schiesst dreifach basisches Chlorcalcium, $Ca\,\dot{Cl} + 3\,\dot{Ca}\,\dot{H} + 12\,\dot{H} = 3453{,}944$ (der Rückstand von der Ammoniakbereitung ist eine solche Verbindung), in langen, schmalen, platten und dünnen Krystallen an, die aus 20,23 Chlorcalcium, 30,92 Calciumoxyd (Kalkerde) und 48,85 Wasser bestehen. Das Kalkhydrat enthält drei Mal so viel Calcium als das Chlorcalcium, und das Wasser fünf Mal so viel Sauerstoff als die Kalkerde. Sowohl Alkohol als Wasser zersetzen dieses Salz und ziehen Chlorcalcium mit Hinterlassung des Kalkhydrats aus. Wird dieses Salz geschmolzen, so erhält man nach dem Erstarren eine Masse, die, wenn sie dem Sonnenlichte ausgesetzt worden, im Finstern leuchtet, wenn man daran schlägt. Homberg hatte sie Phosphorus genannt, sie erhielt daher den Namen Homberg's Phosphor.

Reines Chlorcalcium muss völlig weiss sein, auch beim Glühen keine Färbung erleiden und sich in Alkohol und Wasser völlig auflösen. Die Auflösung reagirt nicht auf die Papiere und wird durch Aetzammoniak nicht gefällt. Entstände eine Fällung von rother und weisser Farbe, so würde die erstere auf Eisenoxyd, die zweite auf Alaunerde deuten. Von dem Eisengehalte könnte das Präparat durch Kochen mit etwas Kalk, der das Eisenoxyd niederschlägt, befreit werden. Andere metallische Beimischungen werden durch Schwefelwasserstoffwasser angezeigt, z. B. wenn der Rückstand von der Bereitung der Aetzammo-

Digitized by Google

niakflüssigkeit aus einer kupfernen Blase für reines Chlorcalcium ausgegeben würde, welche schädliche Beimischung durch die bekannten Reagentien auf Kupfer, Aetzammoniak, Cyaneisenkalium und vorzüglich eine blanke Messerklinge nachgewiesen wird.

Das reine Chlorcalcium ist zwar früher als Heilmittel gebraucht worden, findet aber als solches jetzt keine Anwendung mehr, dagegen ist es ein unentbehrliches Reagens auf Oxalsäure und auch auf Schwefelsäure.

Calcium sulphuratum. Sulphuretum Calcii. *Schwefelcalcium.*

(Calcaria sulphurata. *Geschwefelte Kalkerde.*)

[Hepar Sulphuris calcareum. *Kalkschwefelleber.*]

Wer es zuerst versucht habe, Schwefel und Kalk mit einander zur geschwefelten Kalkerde zu vereinigen, lässt sich nicht mit Gewissheit anführen; es ist nur so viel zu sagen, dass man schon gegen Ende des 17. Jahrhunderts Aetzkalk mit Schwefel und Wasser kochte, um eine Auflösung des Schwefels zur Bereitung der Schwefelmilch zu erhalten. CANTON bereitete bereits 1768 den nach ihm benannten Leuchtstein durch Glühen des Schwefels mit Austerschalen. Die wahre chemische Beschaffenheit dieser Verbindung wurde aber erst durch VAUQUELIN und später durch BERZELIUS genau dargethan, welcher bewiesen hat, dass sich das Calcium mit dem Schwefel verbinde zu Schwefelcalcium (vergl. Kalium sulphuratum.)

Das Schwefelcalcium kann auf mehrerlei Weise nach BERZELIUS erhalten werden: a) man glühet kaustische Kalkerde in einer gläsernen Röhre und leitet Schwefelwasserstoffgas durch die Röhre, so lange noch Wasser gebildet wird. Der Sauerstoff aus der Kalkerde und der Wasserstoff aus dem Schwefelwasserstoffgase verbinden sich zu Wasser, Calcium und Schwefel zu Schwefelcalcium. Auf diesem Wege erhält man reines erstes Schwefelcalcium. b) Man mischt Schwefel mit kaustischer Kalkerde und erhitzt das Gemenge zum Glühen in einer Retorte. Dieses Präparat wird verschieden ausfallen, nach Massgabe des angewandten Temperaturgrades. Bei gelinder Hitze entsteht ausser dem Schwefelcalcium auch noch unterschwefligsaure Kalkerde, in höherer Temperatur schwefelsaure Kalkerde, und gewöhnlich ist das Präparat ein Gemenge von allen drei Substanzen. c) Man mischt geschlemmte schwefelsaure Kalkerde mit Kohlenpulver und glüht das Gemenge in einem bedeckten Tiegel. Dieses Verfahren hatte die vorige Pharmakopöe aufgenommen, und auf 7 Th. Gips 1 Th. Kohlenpulver vorgeschrieben. Die Substanzen müssen, damit die Berührungsflächen vermehrt werden, recht fein gepulvert sein, dann stampft man das Gemenge in einen Tiegel fest ein, lutirt einen Deckel mit Bolus und Sand auf, und setzt das Ganze eine Stunde hindurch einer starken Rothglühhitze aus, wobei nur eine kleine Oeffnung bleibt. Durch den Kohlenstoff werden in der Glühhitze sowohl der Schwefelsäure als der Kalkerde der Sauerstoff entzogen, Kohlensäure- und Kohlenoxydgas gebildet, welche entweichen, worauf nun Calcium und Schwefel zu Schwefelcalcium zusammentreten.

Das erhaltene Präparat ist das erste Schwefelcalcium, auf 1 At. Calcium 1 At. Schwefel enthaltend, welche Schwefelungsstufe immer nur auf trocknem Wege erhalten werden kann. Es ist ein graulich-weisses Pulver, welches bisweilen auch wohl röthlich oder bräunlich ist. Es ist geruchlos, entwickelt aber, mit Wasser befeuchtet, den Geruch nach Hydrothiongas, schmeckt alkalisch und schweflig. Säuren entwickeln daraus sehr reichlich Schwefelwasserstoffgas. Im

Digitized by Google

Wasser ist es schwer auflöslich, es erfordert gegen 500 Th. Wasser und giebt eine farblose Auflösung; wird diese im luftleeren Raume abgedampft, so bleibt das Schwefelcalcium in weissen Krystallen auf den Wänden des Gefässes zurück. Nach der Formel Ca S = 457,184 bestehen 100 Th. aus 56 Calcium und 44 Schwefel.

Wird Kalkerdehydrat mit Schwefel und Wasser gekocht, so setzen sich, wenn die noch nicht mit Schwefel ganz gesättigte Flüssigkeit langsam abgekühlt wird, gelbe Krystalle daraus ab. Diese sind, nach Herschel's Versuchen, das zweite Schwefelcalcium. Das zweite Schwefelcalcium ist nach Herschel's Analyse in diesen Krystallen mit 43,45 Proc. Krystallwasser verbunden, dessen Sauerstoff drei Mal so viel beträgt als erforderlich wäre, um mit dem Calcium Kalkerde hervorzubringen.

Wird kaustische Kalkerde, oder besser das erste Schwefelcalcium, mit Wasser und Schwefel gekocht, so löst es den Schwefel auf, bis das Calcium fünf Mal so viel Schwefel als in der ersten Schwefelungsstufe aufgenommen hat. Wird hierbei das Wasser, besonders im Anfange, in kleinen Mengen zu dem Gemenge aus Aetzkalk und Schwefel gegossen, so entsteht eine sehr starke Erhitzung, welche die Verbindung des Schwefels mit dem Radicale der Kalkerde sehr befördert; man setzt auf 4 Th. Kalkhydrat 10 Th. Schwefel und 64 Th. Wasser hinzu, und kocht in einem eisernen Gefässe. Man erhält eine dunkelgelbe Flüssigkeit, welche, wenn sie concentrirt einige Monate lang in einer verstopften Flasche aufbewahrt wird, in hyacinthrothen, säulenförmigen Krystallen anschiesst, wie Buchner zuerst bemerkt hat. Auf diese Weise erhält man das Schwefelcalcium im Maximum, auf welcher Schwefelungsstufe sich das Calcium mit fünf Mal so viel Schwefel als in der ersten Schwefelungsstufe verbindet. Setzt man zu der Auflösung desselben, die ausserdem einen Antheil des zweiten Schwefelcalciums nebst unterschwefligsaurer Kalkerde enthält, Salzsäure (Schwefelsäure würde schwer auflöslichen Gips bilden), so wird unter reichlicher Entbindung von Schwefelwasserstoffgas reiner Schwefel niedergeschlagen.

Das erste Schwefelcalcium wurde bisweilen innerlich in Pillenform, häufiger äusserlich zu Bädern angewandt; man brauchte es auch, um Hahnemann's Probeflüssigkeit schnell darzustellen.

* Calcium sulphurato-stibiatum. *Schwefelspiessglanzcalcium.*

(Sulphuretum Calcii cum Sulphureto Stibii et Sulphate calcico. *Schwefelcalcium mit Schwefelspiessglanz und schwefelsaurer Kalkerde.* Calcaria sulphurato-stibiata. *Geschwefelt-spiessglanzhaltige Kalkerde.* Calx Antimonii cum Sulphure.)

Hoffmann, ausübender Arzt in Mainz, bereitete dieses Präparat zuerst und verkaufte es als Geheimmittel zu theurem Preise, bis 1793 Westhumb dieses Mittel untersuchte, und zeigte, dass es aus Kalk, Schwefel und Spiessglanz zusammengesetzt sei. 1796 gab Dr. Bremser zur Bereitung des gleichfalls von ihm untersuchten Mittels folgende Vorschrift: 10 Th. gebrannte Austerschalen, 4 Th. Schwefelspiessglanz und 3 Th. Schwefel werden innig gemengt, in einem gut lutirten Tiegel eine Stunde mässig geglüht, und die nach dem Erkalten noch 15 Th. betragende gelbe Masse gut aufbewahrt. Da aber nach dieser Vorschrift häufig ein verschiedenes Präparat erhalten wurde, so schlug Göttling vor, es auf dem nassen Wege zu bereiten, und Westrumb wandte hierzu 4 Th. Gold-

Digitized by Google

schwefel und 3 Th. gebrannte Austerschalen an. Eine hierauf sich gründende Bereitungsweise wurde in die Preussische Pharmakopöe von 1799 aufgenommen, und auch in der von 1813 beibehalten, nach welcher anderthalb Unzen frisch gebrannte Kalkerde mit einer halben Unze Goldschwefel gemischt und allmählig 12 Unzen heisses Wasser zugesetzt, dann in einer porzellanenen Schale unter fortwährendem Umrühren bei gelinder Wärme ausgetrocknet und das weisslichgelbe Pulver aufbewahrt wurde. Die vorige Pharmakopöe liess dieses Präparat wieder auf trocknem Wege bereiten, indem 8 Th. präparirte Austerschalen, 1 Th. fein gepulvertes Spiessglanz und 2 Th. reiner Schwefel genau gemengt, in einen Schmelztiegel fest eingestampft, das Ganze mit einer Lage gepulverter Austerschalen bedeckt, um den Zutritt der Luft abzuhalten, mit einem Deckel bedeckt und eine halbe Stunde hindurch einem guten Rothglühfeuer ausgesetzt wurde. Nach dem Erkalten wird die Lage Austerschalen abgenommen, die Masse fein zerrieben und in kleinen, ganz damit angefüllten gut verstopften Gefässen aufbewahrt.

Bei dem Glühen des Gemenges wird die Kohlensäure aus der kohlensauren Kalkerde verflüchtigt, zugleich ein Theil der Kalkerde reducirt, damit das Calcium sich mit einem Theile Schwefel zu Schwefelcalcium verbinden könne, sowie das Spiessglanz sich mit einem andern Theile Schwefel zu Spiessglanzschwefel verbindet, so dass nun eine (Doppel-) Verbindung aus Schwefelcalcium und Schwefelspiessglanz entsteht. Der Sauerstoff von der zu Calcium reducirten Kalkerde vereinigt sich mit einem Theile Schwefel zu Schwefelsäure, welche mit der unzersetzten Kalkerde Gips bildet, oder auch bei niedrigeren Temperaturgraden unterschwefligsaure Kalkerde. Man darf daher nicht zu schwache Hitze geben, jedoch auch nicht zu starke, als Weissglühhitze, wodurch die Schwefelverbindungen zersetzt werden würden. Bestimmte Mischungsverhältnisse möchten bei diesem und ähnlichen Präparaten nicht anzunehmen sein, es kommt also bei denselben nur vorzüglich darauf an, dass genau die Vorschrift befolgt wird, um so viel als möglich ein stets gleiches Präparat zu erhalten.

Das Präparat hat eine gelblichgraue Farbe, ist völlig trocken, geruchlos, angefeuchtet riecht es nach Schwefelwasserstoffgas; in Wasser ist es grossentheils auflöslich; je mehr es sich auflöst, desto besser ist es. Wird die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, so wird reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt und Goldschwefel fällt zu Boden. Das Chlor der Chlorwasserstoffsäure verbindet sich mit dem Calcium zu Chlorcalcium, der Wasserstoff aber mit dem Schwefel zu Schwefelwasserstoff, welcher gasförmig entweicht, zugleich fällt bei Zersetzung dieser Doppelverbindung der eine Bestandtheil derselben, der Spiessglanzschwefel, mit pomeranzengelber Farbe zu Boden. Hat das Präparat durch schlechte Aufbewahrung gelitten, indem alle dergleichen Schwefelverbindungen durch den Zutritt des Sauerstoffes aus der atmosphärischen Luft verändert werden, so wird es die hier angegebenen Erfolge in einem weit geringeren Masse oder auch wohl gar nicht zeigen.

Dieses in früheren Zeiten sehr berühmte Präparat wurde innerlich in Pillenform gegeben, die Pillen müssen aber in einem gut verstopften Gläschen verabreicht werden.

Camphora. *Kampher.*

(Camphora officinarum Nees ab E. Laurus Camphora L. Laurineae.)

Eine Masse in kreisrunden, oben convexen, unten concaven Kuchen, weiss, glänzend, durchsichtig, leicht, etwas fettig, von einem eigenthüm-

Digitized by Google

lichen, sehr strengen Geruche, von scharfem aromatischen Geschmacke, in der Luft völlig sich verflüchtigend, angezündet mit russiger Flamme ohne Rückstand verbrennend, in Wasser wenig, aber in höchst rectificirtem Weingeiste und in den Oelen völlig auflöslich. Er wird in Japan und China aus den Aesten und Blättern durch Sublimation oder Destillation bereitet, und in Europa durch Sublimation gereinigt.

Laurus Camphora Linn. *Kampherlorbeer.*
Synon. Camphora officinarum Bauhin. N. v. E.
Abbild. Plenck 344. Hayne XII. 27. Pl. med. 427. G. u. v. Schl. 263.
Syst. sexual. Cl. IX. Ord. 1. Enneandria Monogynia.
Ord. natural. Laurineae.

Ein schöner, in Japan, China, Cochinchina einheimischer Baum, an Grösse und Wuchs einer mittelmässigen Linde nicht unähnlich. Stamm gerade mit schwärzlichgrauer oder brauner, etwas rauher Rinde; die Aeste stark verzweigt; die dünnen glatten Zweige braunroth, die jüngsten gelbglänzend. Das Holz ist weiss und röthlich marmorirt, von angenehmem Geruche. Die ausdauernden, meistens wechselständigen, überhängenden, elliptischen oder oval-elliptischen langzugespitzten, ganz glatten und kahlen Blätter sind oben lebhaft hellgrün, stark glänzend, unten blass graugrün; dreifach benervt; die zwei seitlichen Nerven entspringen etwas über der Basis, erreichen nicht die Spitze des Blattes und haben in ihrer Achsel eine durchbohrte Drüse sitzen. Die Blatt- und Blüthenknospen vielschuppig, fast zapfenartig. Die kleinen gelblichweissen, aussen kahlen Blumen stehen in achsel- und endständigen doldentraubigen, nackten Rispen auf 2—4 Zoll langen Blüthenstielen, und bringen schwarzrothe, glänzende, oval-rundliche Beeren von der Grösse der Vogelkirschen. Blüthezeit Mai bis Juli, Fruchtreife im November und December.

Der Kampher, den Griechen und Römern unbekannt, kam erst durch die Araber nach Europa, und wurde früher bald zu den Gummen, bald zu den Harzen gezählt; erst später wurde er, seiner physischen Kennzeichen und seines chemischen Verhaltens wegen, als ein eigenthümlicher Körper anerkannt.

Um den Kampher aus dem Kampherlorbeer zu erhalten, werden die Wurzel, der Stamm, die Aeste und die Blätter des Baumes in kleine Stücke zerschnitten, damit grosse eiserne Kolben, die mit irdenen inwendig mit Reisstroh oder Binsen ausgefütterten Helmen bedeckt sind, angefüllt und Wasser darauf gegossen. Dieses wird 48 Stunden hindurch in mässigem Sieden erhalten, wodurch sich der Kampher verflüchtigt und auf dem Stroh sublimirt. Er wird gesammelt und als roher Kampher, aus graulichen, zusammengehäuften, öligen, feuchten, mehr oder weniger unreinen Körnern bestehend, nach Europa gesendet. Dieser wurde vormals in Venedig, später lange Zeit ausschliesslich von den Holländern raffinirt, jetzt geschieht dies aber an mehreren Orten, als in Hamburg, Berlin, Kopenhagen u. s. w. Zu diesem Endzwecke wird er gewöhnlich mit einem Zusatze von $\frac{1}{16}$ lebendigem Kalke oder gepulverter Kreide (um das gelbfärbende brenzliche Oel zurückzuhalten) in flachen gläsernen Kolben nochmals sublimirt, wobei er sich an dem obern kühlern Theile des Sublimirgefässes, unter Zurücklassung der Unreinigkeiten, als eine reine weisse krystallinische Masse ansetzt.

Dieser raffinirte Kampher, in Gestalt runder, in der Mitte gewöhnlich durchbohrter Brode und Kuchen von 1 bis 2 Pfund Gewicht, zeigt sich als eine

Digitized by Google

weisse, nicht besonders harte, halbdurchsichtige, etwas zähe, leicht in kleinere, stets eckige Stücke zu zerbröckelnde, aber nicht für sich zu einem feinen Pulver zerreibbare Substanz von 0,996 spec. Gew. Das Gefüge ist körnig, doch ist der Kampfer einer regelmässigen Krystallisation fähig, und lässt sich namentlich durch Sublimation in Octaëdern, vierseitigen Pyramiden oder in sechsseitigen Blättern darstellen. Schon in der Entfernung verbreitet der Kampher einen starken, durchdringenden, ganz eigenthümlichen, nicht unangenehmen, aromatischen Geruch. Zwischen den Zähnen gekaut verhält er sich fast wie Wachs und lässt dabei einen etwas scharfen, anfangs erwärmenden, nachher kühlenden, etwas bittern Geschmack erkennen. Bei der mittlern Temperatur behält er unverändert seine Consistenz, verdunstet aber allmählig an der Luft; erst bei + 175° C. = 140° R. nimmt er einen dünnflüssigen, ölartigen Zustand an, geräth bei + 204° C. = 163,2° R. in ein starkes Kochen und verflüchtigt sich in dicken, weissen, stechenden Dämpfen, welche sich an einem etwas kühlern Raume zu blendend weissen, undurchsichtigen Blumen oder auch zu einer klaren festen Masse verdichten.

Im Wasser ist der Kampher nur sehr wenig auflöslich, denn das Aufgelöste beträgt kaum $^1/_{1000}$, doch nimmt das Wasser Geruch und Geschmack an. Reines Kali, nicht Natron und Ammoniak, giebt die kleine Menge des in Wasser aufgelösten Kamphers durch Trübung zu erkennen. Durch Hülfe von Zucker, besser Gummi und Eigelb, lässt sich aber der Kampher in grösserer Menge mit dem Wasser vermischen. Wird der Kampher der Hitze des papinianischen Topfes ausgesetzt, so zeigt er sich jetzt, indem er dadurch in seiner Grundmischung verändert zu werden scheint, in grosser Menge in Wasser auflöslich, ohne sich wieder abzuscheiden. Werden kleine Kampherstückchen auf Wasser geworfen, so gerathen diese sehr oft in eine lebhafte kreisende Bewegung, welches Venturi aus der Bildung eines auf dem Wasser sich ausbreitenden und dann verdampfenden Oeles erklärt. (Eine Zusammensetzung der verschiedenen Beobachtungen und Meinungen über die drehende Bewegung des Kamphers von Schweigger-Seidel in Schw. N. J. XIV. S. 285.)

In Alkohol löst sich der Kampher leicht auf, und dieser nimmt in der Wärme mehr als die Hälfte seines Gewichts auf. Das Wasser schlägt ihn unverändert daraus nieder und zwar bei langsamem Zusetzen in kleinen blättrigen oder fadenartigen Krystallen. Wenige Tropfen Weingeist machen den Kampher fähig, zu einem feinen Pulver zerrieben zu werden.

Auch der Aether, die fetten und flüchtigen Oele lösen den Kampher auf. Concentrirte Schwefelsäure löst den Kampher leicht auf, in der gewöhnlichen Temperatur ihr gleiches, in erhöhter Wärme ihr dreifaches Gewicht. Sie giebt damit eine röthlichbraune Flüssigkeit, aus welcher, frisch bereitet, das Wasser den Kampher unverändert fällt. Mit der Zeit aber erfolgt gegenseitige Zersetzung, und es entbindet sich schwefligsaures Gas. Noch schneller erfolgt diese Zersetzung, wenn man die Auflösung der Destillation unterwirft, wo dann der Kampher in ein flüchtiges Oel, welches im Geruche dem Lavendel- oder Pfeffermünzöle ähnlich ist, in eine gerbestoffartige Substanz und in eine dichte sehr harte Kohle umgeändert wird. Erhitzt man Kampher mit Wasser und wenig Schwefelsäure, so wird nach Buchner Lackmuspapier durch die Dämpfe geröthet. Von der concentrirten Salpetersäure wird der Kampher gleichfalls sehr leicht und schon in der Kälte aufgelöst, wobei er indess zugleich zum Theil oxydirt wird. Die Lösung scheidet sich in zwei Schichten, wovon die obere eine gelbliche Farbe besitzt und den eigenthümlichen Namen Kampheröl (*Oleum Camphorae*) führt. Diese enthält den Kampher unverändert. Die untere farblose Flüssigkeit hingegen enthält den Kampher zum Theil schon in einem etwas oxy-

Digitized by Google

dirten Zustande. Durch Wasser wird der Kampher, besonders aus der obern Schicht, niedergeschlagen, löst sich aber in einer grössern Menge Wasser wieder auf, welches auch bei der Schwefelsäure der Fall ist. Wird der Kampher zu wiederholten Malen mit Salpetersäure der Destillation unterworfen und das Destillat so lange in die Retorte zurückgegossen, bis alles zersetzt worden ist, so erhält man die zuerst von Kosegarten 1785 dargestellte eigene Säure, die Kampfersäure, welche in glänzend weissen Nadeln krystallisirt, von der Brandes (Schweigg. N. J. VIII. 1823. S. 269) eine Monographie geliefert hat, und die nach Buchner's Untersuchungen (Repert. XV. S. 432) in ihren Salzbildungen die meiste Aehnlichkeit mit der Bensoësäure und mit der Korksäure hat. Liebig (Pogg. Annal. 1830. 9. S. 44; Trommsd. N. J. XXII. 1. S. 42) hat ebenfalls Untersuchungen über diese Säure angestellt, deren chemische Beschaffenheit und Verhalten wir aber erst durch Malaguti (Annal. d. Pharm. 1837. XXII. S. 32) kennen gelernt haben.

Die gasförmige Salzsäure, schweflige Säure und die Flusssäure lösen den Kampher auf. Die concentrirte Essigsäure nimmt noch einmal so viel Kampher auf, als sie selbst an Gewicht beträgt. Die erhaltene Lösung stellt eine dickliche, scharf schmeckende, leicht entzündliche und gänzlich zu verbrennende Flüssigkeit dar. Gewöhnlicher Essig löst viel weniger davon auf.

In den Alkalien ist der Kampher unauflöslich, jedoch absorbirt er ungefähr ein Mass Ammoniakgas. Mit Phosphor und Schwefel lässt er sich zusammenschmelzen. Mit Jod verbindet er sich zu einer braunen, weichen, zerfliesslichen, sowohl in Wasser als in Alkohol auflöslichen Masse. Auch im Schwefelkohlenstoffe löst er sich schnell auf; diese Auflösung ist mit Weingeist, nicht mit Wasser mischbar.

Der Kampher ist leicht entzündlich und brennt, selbst auf Wasser, mit einer sehr hellen Flamme unter Ausstossung von Rauch, aber ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Im Sauerstoffgase brennt er mit einer sehr glänzenden Flamme, es bilden sich dabei Kohle, Kohlensäure, etwas Kampfersäure und wahrscheinlich auch Wasser. Mit Thonerde destillirt wird der Kampher zersetzt, und man erhält ein flüchtiges Oel von goldgelber Farbe, etwas Kampfersäure, viel kohlensaures Gas und Kohlenwasserstoffgas; in der Retorte bleibt Kohle mit Thonerde verbunden zurück. Auch wenn Kampherdämpfe durch glühende Porzellanröhren geleitet werden, erfolgt Zersetzung, nur wenig Kohle wird abgesetzt, und ausser gekohltem Wasserstoffgase wird ein flüchtiges Oel gebildet, welches in Alkohol leichter auflöslich ist als der Kampher.

Der Kampher ist isomerisch mit dem Geigenharze, d. h. er hat eine mit diesem gleiche elementare Zusammensetzung; er ist nämlich $C^{10}H^8O$ = 964,207, und besteht in 100 Th. aus 79,27 Kohlenstoff, 10,15 Wasserstoff und 10,58 Sauerstoff.

Ausser diesem vom Kampherlorbeerbaume gewonnenen Kampher wird auch noch aus einem andern Baume auf den Inseln Borneo und Sumatra, nämlich *Dryobalanops Camphora* Colebrooke; Synon. *Dryobalanops aromatica* Gaertn.; *Shorea camphorifera* Roxb.; *Pterygium teres* Correa (Abbild. Hayne XII. 17.), eine grosse Menge Kampher erhalten, und zwar von zweierlei Art. Aus Einschnitten in den Stamm junger Bäume fliesst ein flüssiger Kampher aus, welcher eine ölige Substanz ist, mit 5 bis 6 Procent eines besondern Harzes gemischt, von dem man dieselbe durch Destillation trennen kann. Dieser flüssige Kampher hat einen besondern Geruch, der sich dem des Terpenthinöls sehr nähert. Seine Formel ist nach Pelouze die des gewöhnlichen Kamphers, nämlich $C^{20}H^{16}$; in schlecht verschlossenen Gefässen sich selbst überlassen, oxydirt er sich mit grosser Heftigkeit und seine Formel wird $C^{20}H^{16}O^4$, ohne dass sich Kohlensäure

Digitized by Google

zu bilden scheint. Der feste Kampher findet sich in ausgebildeten Stücken in den Höhlungen der Stämme alter Bäume. Es sind kleine Stückchen weisser, durchsichtiger, sehr zerreiblicher Krystalle, deren Geruch mit dem des gewöhnlichen Kamphers und Pfeffers übereinkommt, und die einen brennenden Geschmack besitzen, wie die ätherischen Oele. Die Formel dieses festen Kamphers von Borneo ist nach PELOUZE $C^{20}H^{18}O^2$. Dieser Kampher kam sonst nie nach Europa, weil er sämmtlich nach Japan und China gebraucht wurde, wo er in einem so hohen Preise stand, dass für ein Pfund desselben bis 40 Pfund japanischer Kampher gegeben wurden. Jetzt kommt er auch zuweilen nach Europa. Er soll beim Raffiniren das Laboratorium mit einem Veilchengeruche erfüllen. In seinen sonstigen Eigenschaften ist er nicht verschieden. (Geschichtliches über den Kampherbaum auf Sumatra von TH. MARTIUS in Annal. d. Chem. u. Pharm. 1838. XXV. 305.)

Der gewöhnliche Kampher ist seiner chemischen Natur nach ein reines Stearopten, ohne beigemengtes Eläopten; er reiht sich also zunächst an die ätherischen Oele an. Man hat früher auch andere Stearoptene, Hydrate der ätherischen Oele und selbst andere Verbindungen derselben gleichfalls mit dem Namen Kampher bezeichnet, wie Anemonen-, Alant-, Petersilien-Kampher u. a., indessen bedient man sich jetzt des Namens Kampher allein für das aus dem Kampherbaume gewonnene Stearopten.

Der Kampher ist sowohl ein innerliches als äusserliches geschätztes Arzneimittel. Zum innern Gebrauche wird er in Pulvern, die jedoch nicht auf sehr lange Zeit ausreichen müssen, damit sich nicht der Kampher allmählig verflüchtige, oder auch in Mixturen verordnet, wobei eine 2—3fache Menge arabisches Gummi oder Traganth zugesetzt, jedoch auch beim jedesmaligen Gebrauche die Mixtur gut umgeschüttelt werden muss, weil sich der Kampher absondert und obenauf schwimmt. In Pillen wird der Kampher schon durch die gewöhnlich in die Zusammensetzung kommenden Extracte, oder andernfalls durch Schleim gebunden, wobei es zweckmässig ist, die Pillen in einem zugestopften Gläschen zu verwahren. In Aether oder ätherhaltigem Weingeiste aufgelöst kann der Kampher auch in Tropfenform gegeben werden, wässrige Flüssigkeiten scheiden aber den Kampher daraus ab. Aeusserlich wird er in Weingeist, in fetten und ätherischen Oelen aufgelöst, mit Salben u. s. w. gemischt; aus der spirituösen Auflösung scheidet Wasser den Kampher ab.

* Canella alba. *Weisser Zimmt.*

Canella alba MURRAY. *Weisser Kanehlbaum, weisser Zimmt.*
Synon. Winterana Canella LINN. Canella Winterana GAERTN.
Abbild. PLENCK 363. HAYNE IX. 5. Pl. med. 448. G. u. v. SCHL. 234.
Syst. sexual. Cl. XI. Ord. 1. Dodecandria Monogynia.
Ord. natural. Meliaceae JUSS. gen. Guttiferae DEC. pr.

Der weisse Zimmt ist in den südlichen Theilen Amerika's, auf den Antillen und besonders auf Jamaika einheimisch, wo er in den niedrig liegenden Waldungen und auf steinigen Hügeln häufig vorkommt.

Der Stamm hat einen schönen Wuchs, erreicht eine mittlere Höhe von 18, 20 und mehreren Fuss und eine Dicke von ungefähr 6 Zoll im Durchmesser. Die Rinde ist besonders an dem jungen Holze glatt, weiss und sehr aromatisch. Die Blätter sind kurzgestielt, zerstreut, lederartig, immergrün, gegen die Basis verschmälert, stumpf, ganzrandig mit mehr oder weniger zurückgerolltem Rande,

Digitized by Google

hellgrün, auf der Oberfläche glänzend und ungefähr 3 Zoll lang und 1½ Zoll breit. Die Blüthen stehen an der Spitze der Zweige in Doldentrauben. Der Kelch besteht aus drei übereinander liegenden und am Grunde verwachsenen Blättchen. Fünf Blumenblättchen von violetter Farbe. Die Filamente fehlen den Staubfäden; die Staubbeutel 12—24 sind der Länge nach an dem urnenförmigen Honiggefässe (?) angewachsen. Die Frucht ist eine schwarze dreifächrige Beere; ein oder zwei Fächer schlagen fehl.

Von den jungen Aesten dieses Baumes wird die Rinde mit einem eisernen Instrumente abgeschält, im Schatten getrocknet und als weisser Zimmt, *Canella alba*, auch *Costus corticosus, Costus dulcis, Costus amarus, Cortex Winteranus spurius* — von Cartheuser falsche Winter'sche Rinde genannt, weil sie mit dieser oft im Handel verwechselt wird — in den Handel gebracht. (Die ältern Unterscheidungen zwischen *Canella alba* und *Costus dulcis* sind unbegründet und durch die etwas verschiedene Stärke der Rindenstückchen nicht gerechtfertigt.) Wir erhalten diese Rinde in 3—5 Zoll langen, halb zusammengerollten Stücken, von 1—2 Linien Dicke; die äussere Seite ist von der bei grösseren Stücken noch vorhandenen, schwammigen, röthlichen, rissigen Epidermis entblösst, ganz glatt, gelblich- oder röthlichweiss, die innere Seite ist mit einer sehr dünnen weissen Bastlage bedeckt. Sie ist fest, aber leicht zerbrechlich, auf dem Bruche dicht körnig. Sie hat einen scharfen, aromatischen, nelkenartigen, etwas bittern Geschmack und einen vorzüglich beim Zerstossen angenehm gewürzhaften Geruch.

Von der Winter'schen Rinde unterscheidet sie sich durch die bedeutend grössern Stücke, durch die dicke und braune Farbe der ersteren.

Das Kräftige und Wirksame der Rinde liegt vorzüglich im ätherischen Oele, das im Wesentlichen mit dem Gewürznelkenöle übereinstimmt. Durch Destillation der Rinde mit Wasser wird es bald wasserhell, bald gelb von Farbe erhalten; nach Sloane ist es schwerer als Wasser. Meyer und v. Reiche (Annal. d. Chem. und Pharm. 1843. XLVII. 234.) erhielten aus 10 Pfund Rinde fast 12 Drachmen Oel. Dasselbe war leichter als Wasser und hatte einen starken gewürzhaften Geruch. Es besteht wahrscheinlich aus vier verschiedenen Oelen, von denen das eine bestimmt mit Nelkenöl, ein anderes wahrscheinlich mit dem Hauptbestandtheile des Cajeputöls identisch ist.

Sowohl diese Rinde als die Winter'sche ist häufig untersucht worden. Henry (Taschenbuch 1821. S. 104; Berl. Jahrb. XXIV. 1. S. 166) gewann durch Destillation mit Wasser ein leichtes gelbes Oel von dem Geruche und beissenden Geschmacke der Rinde. Durch Behandeln mit Aether, Alkohol und Wasser wurden die übrigen Bestandtheile der Rinde abgeschieden und aus 1000 Th. des weissen Kanehls erhalten: ätherisches Oel 5; Harz ohne merkliche Schärfe 200; Extractivstoff mit Farbestoff 30; Schleim 80; Stärkemehl, Eiweissstoff, essigs. Kali, essigs. Kalk, salzs. Kali, salzs. Talk, oxals. Kalk und Rindensubstanz 685. 20 Grammen der ganzen Rinde hinterliessen 2,1 Gr. Asche, aus kohlens. Kali, salzs. Kalk, kohlens. Kalk und Talk bestehend. Nach Meyer und v. Reiche (a. a. O.) hinterliess die lufttrockne Rinde nach dem Verbrennen fast 6 Proc. Asche, dieselbe enthielt nahe an 86 Proc. ihres Gewichts kohlensauren Kalk, und nicht ganz 2 Proc. Kieselerde, ferner über 4 Proc. Kali, jedoch nur wenig kohlensaures Kali, und 1,3 Proc. Natron. Die übrigen Basen waren: Talkerde, Eisenoxyd, Manganoxyd und Thonerde. Die Basen waren zum Theil mit Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure verbunden. Es fanden sich darin 2,5 Proc. phosphorsaures Manganoxydul.

Henry hat auch die Winter'sche Rinde untersucht (s. ** *Cortex Winteranus*), und nach diesen Untersuchungen lassen sich auch beide Rinden sehr gut chemisch

Digitized by Google

dadurch unterscheiden, dass der kalte wässrige Aufguss des weissen Kanehls weder den salpetersauren Baryt noch das schwefelsaure Eisenoxydul fällt, wogegen der Aufguss der Winter'schen Rinde mit beiden Reagentien Niederschläge giebt.

Später haben die Herren PETROZ und ROBINET (Taschenb. 1824. S. 104; Berl. Jahrb. XXIV. 2. S. 98; SCHWEIGG. N. J. V. S. 212) gleichfalls den weissen Kanehl analysirt. Sie erhielten durch die wässrige Ausziehung eine eigenthümliche zuckerige Materie, deren Geschmack sich dem des Melonenzuckers nähert, die in den meisten Verhältnissen mit dem Zucker aus *Fraxinus Ornus* oder aus der Manna (dem Mannastoffe, Mannit) übereinstimmt und welche sie Canellin nennen. Ihr Verfahren ist folgendes. Die Abkochung setzt nach ihnen beim Erkalten eine harzige Substanz ab, und giebt dann concentrirt eine sehr bittere, etwas zuckerige Masse ab, mit kleinen Krystallen vermengt. Die bittere Masse lässt sich durch Alkohol wegnehmen, worauf das Canellin in weissen Krystallen erhalten wird.

Als Bestandtheile des Kanehls geben sie an: 1) Canellin; 2) eine eigenthümliche bittere Materie; 3) Harz; 4) ein sehr scharfes und selbst brennendes Oel; 5) Eiweissstoff; 6) Gummi; 7) Stärkemehl; 8) einige Salze.

Das sogenannte Canellin ist, wie MEYER und v. REICHE nachgewiesen haben, Mannit, von dem die Rinde an 8 Proc. enthält. Wird die Rinde mit Wasser ausgekocht, und die Abkochung eingedampft, so bekommt man eine grosse Menge eines bitterlich und kratzend schmeckenden Extracts, aus welchem kochender Alkohol den Mannit auszieht, der durch wiederholtes Umkrystallisiren farblos erhalten wird. Die in Alkohol unlösliche Masse enthält unter anderm Stärkemehl und viel Salze, besonders ein Kalksalz.

HENRY, der die Verfahrungsweise der Herren PETROZ und ROBINET wiederholte, konnte auch jetzt nicht die zuckerige krystallinische Substanz erhalten, oder nur in einer äusserst geringen Menge. Als er aber eine andere dunklere Sorte weissen Kanehl von beissendem Geschmacke zu den Versuchen anwandte, gelang die Darstellung des Canellins sehr gut. Es kommen also, wie HENRY meint, im Handel zwei Sorten weissen Kanehls vor, von denen diejenige, welche eine dunklere Farbe und einen sehr reizenden Geschmack besitzt, den Vorzug verdient, oder das Verhältniss der zuckerigen und der bittern Materie scheint durch den Vegetationsprozess veränderlich zu sein, und in diesem veränderlichen Verhältnisse wäre denn der Grund zu suchen, warum diese Rinde bald *Costus dulcis*, bald *C. amarus* genannt worden ist.

Cantharides. *Spanische Fliegen.*

(Lytta vesicatoria Fabr. Meloë vesicatorius L. Insecta Coleoptera.)

Die ganzen Insekten, mit Ausnahme der fadenförmigen schwarzen Fühler, goldgelb grünlich, glänzend, von unangenehmem Geruche, von anfangs mildem, zuletzt sehr scharfem Geschmacke. Sie können in den Monaten Juni und Juli, während sie die Eschen, Flieder und Liguster (Rheinweiden) heerdenweise abweiden, gesammelt werden. Sie müssen sorgfältig aufbewahrt werden.

BRAND und RATZEBURG Getr. Darst. der Thiere. II. 4. S. 110.

Die Gattung der Käfer, zu welcher die spanische Fliege gehört, enthält mehrere Arten, welche sich in ihrer Grösse, Farbe und andern nicht sehr wich-

Digitized by Google

tigen Merkmalen unterscheiden, die aber alle, in einem verschiedenen Grade, blasenziehende Kräfte besitzen. Von den Alten wurde *Mylabris Cichorii* angewendet, und dieses Insect wird auch jetzt noch im Orient, in Griechenland, Italien, besonders in Neapel, als blasenziehendes Mittel benutzt. Die Kantharide der Chinesen ist *Mylabris pustulata*. Die bei uns gebräuchliche, oben angegebene Art, welche eine der wirksamsten zu sein scheint und in den wärmeren Ländern, in Spanien, Frankreich, Sicilien und im südlichen Deutschland sich in Menge findet, ist länglichrund, 6—10 Linien lang und 2—3 Linien breit, von glänzend goldgrüner, bei einigen ins Bläuliche spielender Farbe, mit ganzen hornartigen Flügeldecken, unter denen die braunen häutigen Flügel liegen. schwarzen Füssen und zwei schwarzen gegliederten fadenförmigen Fühlhörnern. Sie haben einen starken eigenthümlichen, ekelhaft süsslichen, einigermassen betäubenden Geruch, der aber bei den getrockneten schwächer ist als bei den lebendigen. Der Geschmack ist anfangs schwach harzig, hernach scharf brennend, beinahe fressend. Der starke Geruch zeigt ihre Nähe an und ist beim Einsammeln derselben der sicherste Wegweiser.

Die Einsammlung geschah vormals vorzüglich in Spanien, daher ihr auch jetzt noch beibehaltener Name; jetzt geschieht sie aber nicht nur in vielen andern Ländern, sondern auch bei uns, wozu heisse und trockne Sommer besonders günstig sind, auf folgende Weise. Gegen die Zeit der Sommersonnenwende, also im Juni und Juli, fallen diese Insecten gewöhnlich haufenweise auf die Pappeln, Rheinweiden, Rosenstöcke und vorzüglich auf die Eschen ein, nach Zier vorzüglich auf *Lonicera tartarica*, auf *Fraxinus*, dann auf *Ligustrum vulgare*, auf *Syringa persica* und *Syringa vulgaris*, von welchen sie das Laub verzehren, und es ist dann gefährlich, unter diesen Bäumen zu schlafen. Vor Sonnenaufgang, wenn sie durch die Kühle und Feuchtigkeit der Nacht noch erstarrt sind, schüttelt man, nachdem man Gesicht und Hände bedeckt hat, die Bäume, unter welchen zum Auffangen der spanischen Fliegen Tücher ausgebreitet werden. Sie werden in einem leinenen Säckchen oder in einem Siebe durch Essig- oder Schwefeldampf getödtet und in einer warmen Stube getrocknet. Bei dem Trocknen verlieren sie viel von ihrem Gewichte, so dass alsdann ungefähr 50 auf ein Quentchen gehen. Zum medicinischen Gebrauche sind die kleinern vorzuziehen. Bisweilen findet man unter ihnen einzelne Exemplare von einem dunkelgrünen, etwas goldfarbenen *Cerambyx*, welcher Käfer sich aber durch seine Grösse, durch die dicken Fühlhörner und besonders leicht durch den auf beiden Seiten mit einer Art von stachelförmiger Hervorragung versehenen Brustschild unterscheiden lässt.

Die vor einiger Zeit in den Handel gekommenen ostindischen Kanthariden, *Lytta coerulea*, haben ganz die Form und Grösse der gewöhnlichen spanischen Fliegen, ihr ganzer Körper aber, auch die Flügeldecken, ist dunkelblau und nur am vordern Theile des Unterleibes roth. Eine ziemlich vollständige Beschreibung derselben, in so weit es nämlich die unvollständigen Exemplare verstatteten, ist von Hrn. Dr. Leuckart gegeben in Geiger's Magazin, August 1825. S. 132.

Von den amerikanischen Aerzten wird *Lytta vittata* als blasenziehendes Mittel gebraucht. Aber auch mehrere andere Käfer besitzen diese blasenziehende Eigenschaft, als der Zwitterkäfer und Maikäfer (*Meloë proscarabaeus, M. majalis*), der siebenpunktirte Blattlauskäfer oder Sonnenkäfer (*Coccinella septempunctata*) und der gemeine Reizkäfer (*Mylabris*). (Bretonneau über die blasenziehenden Eigenschaften einiger Insecten aus der Familie der Kanthariden in Brand. Arch. XXV. S. 327.) Lavini und Sobrero (Pharm. Centr.-Bl. 1845. 894.) haben aus

Digitized by Google

verschiedenen von ihnen untersuchten Arten von Meloë wirkliches Cantharidin (siehe weiter unten) dargestellt.

Die Kanthariden sind schon von NEUMANN dem damaligen Stande der Wissenschaft gemäss untersucht worden. Das über sie abgezogene Wasser hatte einen widerlichen Geruch; die durch Wasser erhaltenen Extracte waren gallertartig, ohne blasenziehende Kräfte, sie schimmelten nicht. Alle Kraft war in den geistigen Auszügen. Später sind die Kanthariden genauer untersucht worden, so von den französischen Aerzten THOUVENEL und BEAUPOIL (Berl. Jahrb. 1804. S. 99). THOUVENEL erhielt vermittelst der Behandlung mit Wasser und Weingeist: 1) ein röthlichgelbes Extract, welches eine mit Schärfe begleitete Bitterkeit besass, die der der Ameisen ähnlich, jedoch nicht so sauer war; 2) eine andere weniger dunkle gelbe Substanz, die fast unschmackhaft war; 3) eine fette grüne Materie, die einen scharfen Geschmack und den den Kanthariden eigenthümlichen Geruch hatte; 4) endlich Zellgewebe. BEAUPOIL giebt das Verhältniss der Bestandtheile in einer Unze gut getrockneter Kanthariden folgendermassen an: 1) eine schwarze, in Wasser auflösliche extractartige Materie 1 Dr. 2 Gran; 2) eine gelbe, ebenfalls in Wasser auflösliche Materie, welche von der erstern durch Alkohol abgeschieden wurde, 1 Dr. 2 Gr.; 3) eine grüne, auf heissem Wasser flüssig werdende und darauf schwimmende, in Aether und Alkohol auflösliche Materie 1 Dr. 8 Gr.; 4) häutigen Rückstand 4 Dr. 36 Gr.; Säure, der Phosphorsäure ähnlich, unbestimmt; 5) phosphorsauren Kalk 12 Gr., kohlens. Kalk 2, schwefels. und salzs. Kalk 4, Eisenoxyd 2 Gr. Nach seinen physiologischen Versuchen schliesst BEAUPOIL, dass die Kanthariden zwei Principe enthalten, die gemeinschaftliche Eigenschaften besitzen: das eine, die grüne Materie, schränke seine Wirkung bloss darauf ein, dass es auf der Haut Blasen errege, ohne noch andere Wirkungen auf die thierische Oekonomie auszuüben; das andere Princip, die extractartige Materie, besitze doppelte Eigenschaften, nämlich Blasen zu ziehen und in das Kreislaufsystem einzugehen. Der gelben Substanz schreibt der Verfasser gleichfalls eine sehr kräftige blasenziehende Eigenschaft zu.

ROBIQUET's Untersuchungen (TROMMSD. J. XX. 2. S. 227 und in SCHW. J. IV. S. 198 dargestellt von BACHMANN) gewähren befriedigendere Besultate. Der Verfasser hielt es für unwahrscheinlich, dass drei verschiedene Substanzen so wenig verschiedene Eigenschaften besitzen sollten, und vermuthete vielmehr, dass die so merkwürdige Wirkung der spanischen Fliegen blos einer einzigen Materie zukommen müsste. Er kochte mit destillirtem Wasser aus. Das Decoct war rothbraun, röthete Lackmus und zeigte die blasenziehende Eigenschaft in sehr hohem Grade. Das Auskochen wurde wiederholt, bis es nichts mehr aufnahm. Die Decocte wurden zum Extract abgeraucht, welches durch Alkohol in zwei ganz unterschiedene Theile getrennt wurde, der eine war schwarz und unauflöslich, der andere gelb, zähe und sehr auflöslich. Dieser in Alkohol auflösliche Theil war stark blasenziehend; ROBIQUET zog also die schwarze Materie wiederholt mit kochendem Alkohol aus, so dass die rückständige Masse nichts Blasenziehendes mehr enthielt. Der durch Weingeist ausgezogene gelbe Stoff wurde mehrere Stunden in einer hermetisch verschlossenen Flasche mit Aether, der im Anfange keine Wirkung zu äussern schien, geschüttelt, wobei jener Stoff sich erweichte und der Aether eine schwach gelbe Farbe annahm. Bei dem allmähligen Verdunsten des Aethers an der Luft schieden sich kleine glimmerartige Plättchen ab, die mit Tröpfchen von einer gelblichen Flüssigkeit verunreinigt waren, von der sie aber durch kalten Alkohol befreit werden konnten. Die auf Druckpapier getrockneten Blätter wurden in kochendem Alkohol aufgelöst und fielen in krystallinischer Gestalt daraus nieder. Diese Plättchen besitzen die

Digitized by Google

blasenziehende Eigenschaft im concentrirtesten Grade und müssen als das eigentlich wirksame Princip der Kantharíden angesehen werden, welches man Cantharidin genannt hat. Es ist in den Oelen in allen Verhältnissen auflöslich und macht diese auffallend ätzend, so dass einige Atome davon in Mandelöl aufgelöst und auf die Haut gelegt binnen wenigen Stunden Blasen ziehen. Bei einer Vergiftung mit Kantharíden ist also Oel durchaus zu vermeiden.

Um den Kantharíden das blasenziehende Princip zu entziehen, ist es blos nöthig, dieselben wiederholt auszukochen, wozu in Hrn. BACHMANN's Versuchen eine sechsmalige Auskochung erforderlich war. Durch Digestion der Kantharíden mit Alkohol konnte Hr. BACHMANN nicht das Princip ausziehen; um dieses aus der wässrigen Abkochung auszuscheiden, hat man diese blos so weit zum Extract abzurauchen, dass nicht die dem Alkohol sich beimischende Feuchtigkeit einen Antheil der schwarzen Materie mit auflöse, und dann das alkoholische Extract mit Aether zu behandeln. Die andern Stoffe wirken nur blasenziehend, so lange sie etwas von diesem Principe beigemischt enthalten.

Aus den durch kochendes Wasser erschöpften Kantharíden erhielt ROBIQUET durch Alkohol eine grünliche Tinctur, die der freiwilligen Verdunstung überlassen ein grünes, flüssiges Oel zurückliess, das nicht blasenziehend war, selbst wenn es auf die Lippen gebracht wurde.

Aus den zur Ausmittelung der freien Säure in den Kantharíden angestellten Versuchen schliesst ROBIQUET., dass es Essigsäure sei, und dass die gleichfalls in den Kantharíden enthaltene Phosphorsäure an Talkerde gebunden sich befinde. Da die Essigsäure aber von den zur Tödtung der Insekten angewandten Essigdämpfen herrühren konnte, so wurden lebende spanische Fliegen in einem Mörser zerquetscht und dann mit Wasser destillirt. Das Product war milchig, roch stark nach spanischen Fliegen und röthete Lackmuspapier, allein die Wirkung geschah nicht sehr schnell. Die Essigsäure war daher nur in geringer Menge vorhanden. Andere Chemiker haben kein saures, NEUMANN vielmehr ein ammoniakalisches Destillat erhalten. Da aber die Abkochungen der frischen spanischen Fliegen keine so unzweideutigen Zeichen einer Säuerung gaben, wie die der käuflichen, so wurden, um diese Ungewissheit zu heben, frische spanische Fliegen in destillirtem Wasser gekocht, die Abkochung filtrirt und abgeraucht, wobei ein, dem Anscheine nach erdiger, viel reichlicherer und von dem verschiedener Bodensatz entstand, der sich bei gleicher Behandlung aus alten spanischen Fliegen erzeugt. Von der bis zur Syrupsdicke abgerauchten Abkochung abgesondert und mit kaltem Wasser abgewaschen, zeigte sich dieser Bodensatz als ein körniges, gelbgrauliches Pulver, das mit ein wenig Wasser benetzt Lackmuspapier röthete, zwischen den Zähnen knirschte und sich nach allen Versuchen ganz wie Harnsäure mit ein wenig phosphorsaurer Talkerde und ein wenig thierischer Materie verbunden verhielt. Merkwürdig ist es, dass diese Insekten, die ausgezeichnet auf die Urinwege wirken, Harnsäure enthalten; in alten Kantharíden konnte sie aber nicht aufgefunden werden.

Nach ROBIQUET's Untersuchungen enthalten die Kantharíden folgende Bestandtheile: 1) ein blasenziehendes Princip; 2) ein grünes concretes Oel (Weichharz); 3) ein gelbes flüssiges Oel; 4) eine eigenthümliche schwarze Substanz, die nur in Wasser und wässrigem Weingeiste, aber nicht in Alkohol auflöslich ist; 5) eine gelbe Substanz, die in Wasser und Alkohol gleich auflöslich ist (Osmazom?); 6) Harnsäure; 7) Essigsäure; 8) phosphorsaure Talkerde; 9) parenchymatöses oder zelliges Gewebe.

Nach THIERRY (Annal. d. Pharm. 1835. XV. S. 345) erhält man das Cantharidin am leichtesten durch Ausziehen der Kantharíden mit Aether, ätherhaltigem Weingeiste oder Alkohol. Dasselbe ist krystallisirbar; die Krystalle schmelzen

Digitized by Google

in der Wärme, verflüchtigen sich in stärkerer Hitze, einen weissen Nebel bildend, und legen sich als ein weisses krystallinisches Sublimat unverändert an. Kalter Alkohol löst von dem Cantharidin nur eine kleine Menge auf, und die mit kochendem Alkohol bereitete Auflösung lässt beim Erkalten das Cantharidin wieder fallen. Aether ist das beste Lösungsmittel. Terpenthinöl, Mandel- und Olivenöl nehmen das Cantharidin nur in der Wärme auf, lassen es aber beim Erkalten wieder ausscheiden. Die Säuren wirken nicht verändernd ein, erst in der Wärme wird es von ihnen aufgelöst, durch Wasser aber wieder unverändert abgeschieden. Ebenso lösen ätzende Kali- und Natronlauge das Cantharidin zwar leicht auf, dasselbe wird aber durch Essigsäure wieder daraus abgeschieden. Das Cantharidin soll nach Henry und Plisson aus 68,56 Kohlenstoff, 8,43 Wasserstoff, 9,89 Stickstoff und 13,15 Sauerstoff bestehen. Sehr abweichend ist das Resultat der Analyse von Regnault, welcher keinen Stickstoff in dem Cantharidin, und dasselbe nach der Formel $C^5H^3O^2$ zusammengesetzt fand; Kohlenstoff 64,68; Wasserstoff 6,04; Sauerstoff 32,28.

Auch aus der oben erwähnten *Lytta vittata* hat Dana zu Cambridge in Nordamerika (Schw. J. XXX. S. 247) krystallinische Plättchen dargestellt, welche zwischen den Fingern gerieben Jucken und Röthe verursachten. Die ostindischen Kantharіden enthalten gleichfalls viel blasenziehendes Princip, auch Harnsäure. Beim Trocknen geben sie Ammoniak aus. Das aus dem wässrigen Extracte ausgezogene alkoholische Extract ist dunkelbraun und verbreitet ganz den Geruch des geistigen Extracts aus dem eingedickten Urine.

Nach Farines (Trommsd. N. J. XIV. 2. 1827. S. 220) enthält nur das Fleisch der Kantharіden die wirksamen Bestandtheile; ein aus den hornartigen harten Theilen bereitetes Pflaster zeigte nur nach langer Zeit eine geringe Wirksamkeit. Auch Zier (Brandes' Archiv XXIII. S. 26) giebt den Leib als den Hauptsitz des Cantharidins an, mit Ausschluss seiner äussern Häute, doch sind die Flügeldecken, Flügel, Füsse nicht aller Kräfte beraubt. Entgegengesetzter Meinung sowohl in dieser als in mancher andern Hinsicht ist Nardo (Annal. d. Pharm. 1835. XVI. S. 348.)

Die Kantharіden sind, ihrer heftig wirkenden Eigenschaften ungeachtet, sehr dem Zerfressen durch Insekten, als *Ptinus fur*, ausgesetzt (Zusammenstellung der Abhandlungen von Derheims, Guibourt und Bianchetti über die Insekten, durch welche die Kantharіden zerstört werden, von Brandes im Archiv XXIV. S. 262); ihr heftigster Feind ist *Anthrenus muscarum*, denn wenn die Anthrenen erscheinen, so werden die andern Insekten zerstört. Gerade die fleischigen, das wirksame Princip vorzugsweise enthaltenden Theile werden zerstört und die hornartigen Theile geben einen dumpfigen, aus feuchten zerbrochenen Stücken bestehenden Rückstand. Vorzüglich ist das Pulver der Kantharіden diesem Verderben unterworfen, das nur gröblich und nicht auf lange Zeit vorräthig sein muss, und welches, im Falle des Verderbens durch Würmer, statt des grünlichgrauen Aussehens, ganz grau aussieht, locker und wollig ist. Um die Kantharіden vor dem Verderben zu schützen, empfiehlt Derheims (Geiger's Magazin. März 1828. S. 226) Chlorkalk, von dem jedoch erst durch Versuche ausgemittelt werden müsste, ob das entweichende Chlor keine Wirkung auf das blasenziehende Princip äussere. Andere Substanzen, als Kampher, Steinöl, Terpenthinöl, hatten nicht völlig geschützt, was durch kohlensaures Ammoniak und Kali besser erreicht wurde; es zeigten sich im Verhältnisse nur wenig Insekten. Bianchetti empfiehlt die Kantharіden in eine Flasche zu bringen, in die man vorher etwas Weingeist gethan hat und sie vor dem Lichte zu schützen. Geiger bemerkt hierbei, dass die von ihm früher öfter gesammelten und dadurch getödteten Kantharіden, dass man sie in einem geräumigen Kessel brachte, mit etwas

Digitized by Google

wenigem Terpenthinöle besprengte, fleissig umrührte und dann zudeckte, wenn sie hierauf an einem luftigen, warmen Orte getrocknet worden, fast nie von Insekten angegriffen wurden.

Die medicinische äusserliche Anwendung der Kanthariden ist bekannt, sie werden aber auch innerlich gegeben und wirken auf die Harngefässe, erfordern jedoch grosse Vorsicht. (Vorschriften zu blasenziehendem Taffet oder Papier finden sich in Buchn. Repert. 1846. XLII. 234 und 238.)

Caoutchouc. Resina elastica. Gummi elasticum. *Caoutchouc. Federharz.*

Ein aus dem Stamme der Hevea Guianensis Aubl., *eines amerikanischen Baumes, ausfliessender und an der Luft sich verdickender Saft.*

Hevea Guianensis Aubl. *Wahrer Caoutchoucbaum.*
Synon. Jatropha elastica Linn. fil., Siphonia Cahuchu Rich., Siphonia elastica Pers. und
Siphonia Brasiliensis Willd.
Abbild. Pl. med. 141. Klotzsch I. 4. 5.
Syst. sexual. Cl. XXI. Ord. Monoecia Monadelphia.
Ord. natural. Euphorbiaceae.

Dieser Baum, der in Amerika von Mexiko bis herab nach Brasilien vorkommt, kann eine Höhe von 60 Fuss erreichen und gegen 4 Fuss dick werden. Er verzweigt sich in glatte braune Aeste mit abwechselnden, gedreiten, langgestielten Blättern aus 4—5 Zoll langen, verkehrt eiförmigen, stumpfen, ganzrandigen, undeutlich zugespitzten, gestielten Blättchen bestehend, welche oben glatt und glänzend, unten blaugrün sind. Die rispenförmigen, achselständigen Blüthentrauben aus kleinen, gelblichen, sammt den Stielchen schwach filzigen Blüthen werden 2—3 Zoll hoch und kommen an Länge den Blattstielen gleich. Aus der Rinde ergiesst sich von selbst, oder häufiger, wenn sie verwundet wird, ein an der Luft erhärtender Milchsaft.

Ein zu einem Federharze erhärtender Milchsaft findet sich aber noch in mehreren andern Pflanzen von verschiedenem Standorte. So stammt das in Quito im Handel vorkommende Caoutchouc nach Humboldt von einer Lobelia ab, die er *L. Caoutchouc* nannte. In Neu-Granada wird dasselbe von mehreren Ficus-Arten, und zwar nach Humboldt von *Ficus elliptica* und *prinoides*, gewonnen, und ebenso aus dem Stamme von *F. elastica*. Nach v. Martius (Buchn. Repert. 1830. XXXV. S. 169) enthalten viele Euphorbiaceen und Apocyneen ähnlichen Milchsaft, der sich besonders reichlich in einem Baume der letztern Familie, *Collophora utilis* Mart., findet. Nach Sprengel (Berl. Jahrb. 1824. XXVI. 1. S. 9) findet sich ein ähnlicher Milchsaft in sehr verschiedenen Pflanzenfamilien, als Tricoceen, Urticeen, Lobelien, Contorten, ja selbst in den Cichoriaceen und Papaveraceen, namentlich in dem Opium. Auch in Ostindien wird Caoutchouc gewonnen (v. Martius in Buchn. Repert. XXXV. S. 337), und zwar von einer Schlingpflanze, die Roxburgh *Urceola elastica* genannt hat, die aber Sprengel als *Tabernaemontana elastica* (Cl. V. Ord. 1. Contortae) aufführt; die Pflanze kommt jedoch auch in Amerika, auf den Antillen, vor. Wahrscheinlich bietet jedoch das von verschiedenen Pflanzen abstammende Caoutchouc auch einige Verschiedenheiten dar; das bei uns im Handel vorkommende ist das von der oben beschriebenen Pflanze.

Digitized by Google

Das Caoutchouc ist erst seit 1736 in Europa bekannt; die erste wissenschaftliche Beschreibung gab DE LA CONDAMINE im Jahre 1751. Es kommt meistens in Form grösserer oder kleinerer Flaschen vor von dunkelbrauner Farbe. Man macht diese Flaschen auf die Weise, dass man den aus den in den Baum gemachten Einschnitten ausfliessenden milchweissen Saft auf Formen von Thon aufstreicht, über Rauchfeuer trocknet, und wenn dieses vollständig erfolgt ist, eine neue Lage Saft auflegt, womit man fortfährt, bis die Flasche die gehörige Dicke hat. Durch Wasser wird hierauf der Thon im Innern der Flasche aufgeweicht und ausgespült. Das so erhaltene Caoutchouc ist durch den Russ, von dem es seine dunkle Farbe erhält, und durch die Pflanzenstoffe verunreinigt, welche der Milchsaft zugleich noch enthielt, und die bei seiner Austrocknung eingeschlossen wurden. Seltener kommt das Caoutchouc in grossen, dicken, platten, weissen oder blassgelben tafelförmigen Massen vor, sogenanntes Speckgummi. Man hielt dasselbe seiner weissen Farbe wegen gewöhnlich für reiner, als das in Flaschen vorkommende, HIMLY (Pharm. Centr. Bl. 1835. S. 864) hat aber gezeigt, dass es sich von diesem nur durch einen 13,8 Proc. betragenden Wassergehalt unterscheidet, so dass, wenn ihm dieser durch Einschliessen in eine zugeschmolzene Glasröhre neben Chlorcalcium entzogen worden, es gewöhnliches Caoutchouc wird, in Wasser gelegt aber seine vorige Beschaffenheit wieder annimmt. Die Umwandlung des Speckgummi in Flaschengummi erfolgt auch schon, wenn ersteres bei Luftzutritt dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. Dieses Caoutchouc kommt zuweilen auf die Art verfälscht vor, dass man mit Caoutchouc beschmierte Holzspäne, Thon u. s. w. zusammenknetet und in Massen formt, die sich aber beim Durchschneiden im Innern porös und dem Caoutchouc ganz unähnlich zeigen.

Der frische Milchsaft, aus dem das Caoutchouc bereitet wird, lässt sich in ganz angefüllten und gut verkorkten Flaschen versenden, und ist auf diese Weise nach Europa gebracht worden, was seiner bequemen technischen Anwendung wegen wahrscheinlich immer häufiger geschehen wird. Dieser Milchsaft ist, nach FARADAY, blassgelb, dick und dem Rahme ähnlich. In der Flasche bedeckt er sich mit einer Haut von geronnenem Caoutchouc. Er riecht säuerlich und halb faul, in Folge der Verderbniss von darin aufgelöstem Pflanzeneiweisse. Spec. Gew. 1011,74. In einer dünnen Lage ausgestrichen erhärtet er bald und verwandelt sich in zähes elastisches Caoutchouc von braungelber Farbe, das 45 Proc. vom Gewichte des Saftes beträgt. Wird der Saft erhitzt, so gerinnt sogleich das Caoutchouc, und schwimmt in einer Flüssigkeit, welche die andern Bestandtheile des Saftes enthält. Diese Gerinnung wird durch einen in der Flüssigkeit aufgelösten Antheil von Pflanzeneiweiss verursacht, welches bei seiner Gerinnung das in der Flüssigkeit emulsionartig suspendirte Caoutchouc in coagulirtem Zustande ansammelt. Auch Alkohol scheidet ein Coagulum von Caoutchouc und Pflanzeneiweiss ab. Wird der Saft sich selbst überlassen, so erheben sich die emulsiven Theile wie Rahm auf die Oberfläche, während die darunter befindliche Flüssigkeit braun und klar wird. Mit Wasser lässt sich der Saft verdünnen, ohne zu gerinnen oder sich zu verändern. Wird das aus dem Milchsafte als Rahm abgeschiedene Caoutchouc zuerst mit Wasser, dem man Kochsalz oder Salzsäure zugesetzt hat, und zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen, so ist es milchweiss, wird, wenn man es auf Löschpapier, Ziegelsteine u. s. w. legt, die das Wasser einsaugen, indem die Theilchen zusammengehen, zusammenhängend, bleibt jedoch weiss, und bildet bald eine weisse, undurchsichtige elastische Haut, die aber nach der völligen Verdunstung des Wassers durchsichtig und farblos wird. Einmal zusammengegangen lässt es sich auf keine Weise wieder in freien emulsiven Zustand versetzen. Im Uebrigen

Digitized by Google

kommt es mit dem Caoutchouc des Handels in seinen Eiganschaften überein. Der Milchsaft enthält, nach FARADAY's Untersuchung, in 100 Th. 34,7 Caoutchouc, 1,9 Pflanzeneiweiss und Spuren von Wachs, 7,13 eines eigenen bittern, in Wasser und Weingeist mit brauner Farbe löslichen Stoffes, der von salpetersaurem Bleioxyde gefällt wird und Stickstoff enthält, 2,9 einer in Wasser und nicht in Alkohol auflöslichen Substanz, und 56,37 Wasser mit einer geringen Menge freier Säure, die salpetersaures Bleioxyd fällt, und Eisenoxydsalze grün färbt, ohne sie zu fällen. Diese Substanzen finden sich nun in dem gewöhnlichen Caoutchouc eingetrocknet, wodurch das spec. Gew., welches bei dem reinen 0,925 ist, hier auf 0,9335 steigt.

Das Caoutchouc ist vollkommen elastisch und nimmt nach dem Ausziehen sein voriges Volum wieder an. In der Kälte verhärtet es, ist schwer zu biegen, wird aber nicht spröde. Auch nach sehr langer Ruhe verliert es bei gewöhnlicher Temperatur seine Biegsamkeit. In der Wärme erweicht es und kann dann stark abgekühlt werden, ohne sogleich zu erhärten, was erst nach und nach erfolgt. Frisch geschnittene Oberflächen, die man, ohne sie zu berühren, aneinander drückt, haften sogleich fest zusammen. Es ist ein Nichtleiter der Elektricität und wird durch Reiben negativ elektrisch, was besonders stark sich zeigt, wenn eine Caoutchoucflasche zu einem Ballon aufgeblasen worden ist; ein blosser Schlag mit der Hand darauf afficirt ein Elektrometer bedeutend. In Wasser lange gekocht erweicht es, quillt auf und löst sich jetzt leichter in den Auflösungsmitteln auf, nimmt aber in der Luft bald seinen vorigen Umfang und Zustand an. In Alkohol ist es ganz unauflöslich. Aether, dem durch Schütteln mit mehrmals erneuerten Portionen Wasser aller Alkohol entzogen worden ist, löst das Caoutchouc gut, jedoch immer nur in geringer Menge auf, wobei Russ und fremde Stoffe zurückbleiben. Nach Verdunstung des Aethers bleibt das Caoutchouc mit seinen ursprünglichen Eigenschaften zurück, behält aber, wie im frischen Zustande, lange eine anhaftende Oberfläche. Die Auflösung in Aether wird durch Alkohol gefällt. Dass Caoutchouc nicht blos in alkoholfreiem Aether aufquillt, wie LÜDERSDORFF angiebt, sondern sich wirklich auflöst, geht daraus hervor, dass, wenn man viel Aether anwendet, eine Flüssigkeit durchs Filtrum geht, die nach dem Abdunsten eine Caoutchouchaut zurücklässt. In rectificirtem Steinöle schwillt das Caoutchouc zu dem 30fachen seines Volums auf. Durch Kochen löst sich ein Theil auf und es bleibt ein anderer ungelöst, der, nach DE SAUSSURE, ganz unauflöslich darin ist, obgleich er im Uebrigen alle Eigenschaften des Caoutchoucs hat. Es löst sich ferner in rectificirtem brenzlichen Oele auf, sowohl in dem durch Destillation der Steinkohlen, als in dem der Destillation von Holz oder Theer gewonnenen, wovon es in der Wärme in allen Proportionen aufgenommen wird, aber das aus diesen Auflösungen, wie aus der in Steinöl, Zurückbleibende muss in Wasserdämpfen getrocknet werden, wenn es zu riechen und zu kleben aufhören soll, d. h. wenn es die letzten Antheile vom Auflösungsmittel verlieren soll. Von flüchtigen und fetten Oelen wird das Caoutchouc, mit Verlust seiner Elasticität und ohne sie nach dem Trocknen wieder zu bekommen, aufgelöst. Zuerst quillt es auf und wird dann aufgelöst. Nach ACHARD wird es nicht von Lavendel-, Nelken-, Zimmt-, Lein- und Mohnöl, und auch nicht von dem thierisch-brenzlichen Oele aufgelöst. Aus der Auflösung in Cajeputöl soll es, unter Beibehaltung seiner Elasticität, durch Alkohol niedergeschlagen werden; mit andern flüchtigen Oelen ist dies nicht der Fall, sondern es wird klebrig und schmierig, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass, wenn die flüchtigen Oele sich verharzen, dieses weiche Harz zurückbleibt und das Caoutchouc klebend macht. Nach neuern Erfahrungen soll sich das Caoutchouc in Lavendel- und Sassafrasöl auflösen, ohne seine Eigenschaften zu verlieren. Nach LAMPADIUS

Digitized by Google

erweicht sich das Caoutchouc in der vierfachen Menge Schwefelkohlenstoff und bildet in diesem Zustande, wenn man es noch mit 16 Th. Schwefelkohlenstoff mischt und einige Tage lang unter öfterm Umschütteln damit stehen lässt, eine milchige Flüssigkeit, die beim Austrocknen das Caoutchouc durchsichtig und elastisch zurücklässt.

Das Caoutchouc hält sich nicht nur an der Luft unveränderlich, sondern wird auch von Gasen, wie Chlor, schweflige Säure, Chlorwasserstoffsäure, Ammoniak, Fluorsilicium und andern, nicht angegriffen, wodurch es eine bei chemischen Arbeiten unentbehrliche Substanz geworden ist. Von verdünnten Säuren wird es nicht aufgelöst oder angegriffen, und die concentrirten wirken ebenfalls nicht anders als durch gegenseitige Zersetzung darauf. Concentrirte Schwefelsäure damit digerirt, verkohlt es nur oberflächlich, bildet keinen sogenannten künstlichen Gerbestoff, und selbst nach Monaten ist noch viel davon unzersetzt übrig; bei erhöhter Temperatur entwickelt sich Schwefligsäuregas und die Masse wird dickflüssig, terpenthinartig. Wasser scheidet daraus eine harzähnliche erhärtende Masse aus. Von Salpetersäure wird das Caoutchouc gelb gefärbt, von der rauchenden aber in der Wärme mit dunkelbrauner Farbe und unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas aufgelöst. Aus dieser Auflösung schlägt Wasser gelbe Flocken nieder, die in Alkohol, Säuren, Alkali, nicht aber in flüchtigen Oelen auflöslich sind und die bei einer Temperatur von + 80° R. verbrennen. In Alkali ist das Caoutchouc unauflöslich. Faraday kochte reines Caoutchouc mit concentrirter Aetzkalilauge, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur erstarrte, ohne dass jenes sich auflöste; es wurde aber dabei an den Kanten perlfarbig und quoll, ungefähr so wie im reinen Wasser, etwas auf.

Für sich erhitzt kommt das Caoutchouc bei ungefähr 120—125° C. = 96—100° R. ins Schmelzen, und einmal geschmolzen verträgt es, ohne zersetzt zu werden, eine noch weit grössere Hitze. Nach dem Erkalten ist es schmierig, klebrig, halbflüssig und erhält sich in diesem Zustande jahrelang; aber als dünne Haut der Luft ausgesetzt trocknet es endlich und wird hart, wozu jedoch mehr als ein Jahr erforderlich ist. Wird Caoutchouc sehr stark erhitzt, so fängt es an zu rauchen und giebt einen eigenen, nicht unangenehmen Rauch, der sich zuletzt entzündet und mit klarer, aber russender Flamme verbrennt. Bei der trocknen Destillation bilden sich brennbare Gase, und es geht ein brenzliches Oel über, welches von Enderby als das beste Auflösungsmittel nicht nur für das Caoutchouc selbst, sondern auch für trocknen Copal empfohlen worden ist und von welchem er von 12 Pfd. Caoutchouc 10 Pfd. erhalten haben will. Die von Trommsdorff (Buchn. Repert. 1835. III. S. 145) hierüber angestellten Versuche haben weder in Rücksicht der Ausbeute noch der auflösenden Kraft so günstige Resultate gegeben. Wird dieses brenzliche Oel mit Wasser erneuerten und abgebrochenen Destillationen unterworfen, so zerfällt es in Producte von verschiedenem, wie es scheint nicht constantem Siedepunkte und spec. Gew., so dass hierdurch die abweichenden Angaben von Himly (Pharm. Centralbl. 1835. S. 863) von Gregory (ebend. 1836. S. 704) und von Bouchardat (ebend. 1837. S. 845) erklärlich werden.

Das im Handel vorkommende gewöhnliche unreine Caoutchouc enthält ungefähr 73 Proc. reines Caoutchouc, das Uebrige besteht aus Wasser, Eiweiss, Extractivstoff und einer sehr bittern stickstoffhaltigen Substanz. Das reine Caoutchouc aber besteht nach Faraday aus 87,5 Kohlenstoff und 12,5 Wasserstoff, ist also C^8H^7 und enthält demnach keinen Sauerstoff.

Das Caoutchouc wird zwar nicht als Heilmittel, wohl aber sehr vielfach chemisch-pharmaceutisch und technisch angewandt. Vermöge seiner Klebrigkeit nimmt es die beim Zeichnen mit Graphit gemachten Striche leicht weg. Um

Digitized by Google

die bei chemischen Arbeiten unentbehrlichen Röhren darzustellen, schneidet man, wenn diese nur klein sein sollen, die kleinen dünnen Beutel so, dass durch Aufeinanderlegen, Abschneiden und Zusammendrücken der frischen Schnittflächen die gewünschten Röhren unmittelbar erhalten werden. Zu langen Röhren bedient man sich entweder des durch starkes Pressen in dünne Tafeln gebrachten Caoutchoucs, wie es in den Handel gebracht wird, oder der aufgeblasenen Flaschen. Zu diesen letzteren wählt man recht gleichmässige Flaschen aus mit unverletztem Halse, legt eine solche in ein Becherglas, welches unten ungefähr die Krümmung des Beutels hat, giesst Aether darauf, so dass dieser bis an den Hals der Flasche reicht, verbindet die Oeffnung des Glases mit vorher aufgeweichter Thierblase und lässt das Ganze an einem kühlen Orte, im Sommer im Keller, so lange stehen, bis die Caoutschoucflasche gehörig aufgequollen ist, was bei dünnern Beuteln in 5—6, bei dickern in 18—24 Stunden erfolgt. Man nimmt nun den Beutel aus dem Glase, wirft einige Messerspitzen voll Lycopodium oder Stärkepuder hinein, wodurch das spätere Zusammenkleben der innern Flächen verhütet wird, steckt nun in die Oeffnung der Flasche einen luftdicht schliessenden Sperrhahn, legt um den Hals doppeltes Leder und bindet mit einer flachen Schnur über das Leder den Hals luftdicht an den Hahn; ohne diese Vorsicht schnürt sich gewöhnlich der Hals an der Bindestelle durch. Man bläst nun langsam die Flasche auf, jedoch nicht zu stark, wenn daraus Röhren verfertigt werden sollen, und nur dann zu sehr dünnen Blasen von 10 bis 15 Zoll Durchmesser, wenn man sich derselben als Gasbehälter oder auch zum Verbinden solcher Gefässe, die Weingeist enthalten, bedienen will. Um nun lange Röhren zu verfertigen, legt man das Caoutchouc um Glasröhren von beliebiger Länge und Dicke, drückt die frischen Schnittflächen gut aneinander und befördert das Aneinanderhaften auch wohl dadurch, dass man die Schnittflächen durch eine kleine Weingeistlampe erwärmt. Gewöhnlich hat es nachher einige Schwierigkeit, die Caoutchoucröhre von der Glasröhre loszumachen; dieses gelingt aber sehr leicht, wenn man das Ganze in kaltes Wasser taucht. Röhren und Katheter verfertigt man auch auf die Weise, dass man mit Wasser vermischte Caoutchoucmilch oder auch eine Auflösung des Caoutchouc in Aether auf schwach gebrannte Formen von Gips streicht, die sogleich das Wasser einsaugen. Geschmolzenes Caoutchouc wendet Berzelius in sehr vielen Fällen an, um Juncturen bei Destillationen, wo Säuren oder eine hohe Temperatur die Anwendung von gewöhnlichem Lutum nicht zulassen, luftdicht zu machen. Besser aber ist es, 1 Th. Caoutchouc in 2 Th. heissem Leinöle über Kohlenfeuer aufzulösen und so viel, meistens 3 Th., weissen Bolus darunter zu arbeiten, dass es eine weiche Masse wird. Dieses Lutum kann Jahre lang aufbewahrt werden, ohne dass es mehr als an der Oberfläche austrocknet. Um eine wasserdichte Leinwand zum Verbinden der Vorrathsgefässe in den Apotheken darzustellen, empfiehlt Schröter (Pharm. Zeit. Nr. 2. S. 46) folgendes Verfahren: 1 Pfd. Caoutchouc wird in sehr kleine Stückchen zerschnitten und mit 4 Unzen Leinöl in einen Kessel gegeben. Unter stetem Agitiren wird anfangs gelindes, später verstärktes Feuer gegeben, bis Alles in eine homogene Masse verwandelt ist, der man dann nach und nach noch 30 Unzen Leinöl zusetzt und das Ganze unter stetem Umrühren so lange auf dem Feuer lässt, bis alle Feuchtigkeit des letztern verdunstet ist. Die so erhaltene Auflösung wird nun mittelst eines Schwammes, um welchen ein leinenes Tuch gebunden ist, auf Leinwand, welche man auf eine durch gelindes Kohlenfeuer erwärmte Kupfer- oder Eisenplatte legt, stark aufgetragen. Die so getränkte Leinwand hängt man an einem luftigen Orte auf; ist sie trocken, so wird sie mit etwas Seife bestrichen und wie gefärbtes Papier geglättet. Sie hat eine lichtbraune, durchscheinende Farbe,

Digitized by Google

die man durch etwas Russ in die schwarze umwandeln kann. (Vergl. auch MITCHEL in ERDMANN'S J. VII. 258. und Pharm. Centralbl. 1830. S. 140.) HENRY (Pharm. Centralbl. 1833. S. 620) empfiehlt, um einen Caoutchoucfirniss zu bereiten, das Caoutchouc in weissem Steinöle aufzuweichen, ein gleiches Volum als die gewonnene Gallerte guten Leinölfirniss fast bis zum Sieden zu erhitzen, das aufgequollene Caoutchouc damit noch einige Zeit unter Umrühren über Feuer zu erhalten und dann auszugiessen. Es ist gut, diesen Firniss etwas erwärmt mit einem Pinsel aufzutragen. (Vergl. noch ebend. 1834. S. 899.)

Technisch wird das Caoutchouc zur Bereitung wasserdichter Zeuche benutzt, wozu man sich sowohl des Milchsaftes selbst als der Auflösungen des Caoutchoucs auf die Weise bedient, dass diese zwischen zwei Zeuche gebracht werden, welche man durch Walzen und nachheriges Austrocknen aufeinander befestigt. Um Leder damit wasserdicht zu machen, sind die besten Auflösungsmittel für das Caoutchouc Schweineschmalz und Bergerthran, besonders das erstere, weil sie das Leder geschmeidig und weich, also auch dauerhaft erhalten (vergl. Annal. d. Pharm. 1837. XXI. S. 342). Zur Bereitung der wasserdichten Zeuche kommt es darauf an, ein möglichst wohlfeiles Auflösungsmittel für das Caoutchouc aufzufinden. Terpenthinöl lässt sich zwar hierzu anwenden, aber der Anstrich bleibt stets klebrig. LÜDERSDORFF (Pharm. Centralbl. 1832. S. 674) empfiehlt das über Wasser rectificirte, von allen harzigen Theilen befreite Terpenthinöl auf 100 mit 3 Schwefel zu kochen. Eine neuere Methode, welche durch ihre Wohlfeilheit allen ältern Verfahrungsweisen den Rang streitig zu machen scheint, beruht auf der Anwendung des Ammoniaks (Annal. d. Pharm. 1837. XXIII. S. 358), wodurch das Caoutchouc wieder in seinen ursprünglichen Zustand einer Emulsion zurückgeführt werden soll. Man übergiesst das klein zerschnittene Caoutchouc in einem Gefässe mit Aetzammoniak, so dass es darüber steht, und lässt das Ganze einige Monate stehen. Das Ammoniak nimmt eine braune Färbung an, wogegen das Caoutchouc das seidenglänzende Ansehen frischer Sehnen erhält. Nimmt man ein Stückchen so geschwelltes Federharz aus der Flüssigkeit, so ist es noch elastisch und zeigt während des Ausdehnens einen sehr schönen Seidenglanz, bricht aber viel leichter ab als das rohe Federharz. Setzt man zu dem mit Ammoniak geschwellten Caoutchouc Terpenthinöl, so löst sich dasselbe sehr leicht durch blosses Schütteln zu einer Emulsion auf, auf welcher sich beim ruhigen Stehen die grösste Menge des Caoutchouc, wie der Rahm auf der Milch, oben abscheidet. Diese Milch wird jedoch beim Austrocknen wegen des Terpenthinöls etwas schmierig und klebrig bleiben.

Nach BOUCHARDAT (Journ. f. prakt. Chemie 1845. XXXVI. 344) ist das beste Lösungsmittel für Caoutchouc Terpenthinöl, welches man ein oder zwei Mal über freiem Feuer destillirt hat, und seine Lösungskraft wird noch gesteigert, wenn man es über Ziegelsteine destillirt, wobei es einer höheren Temperatur ausgesetzt wird. Dieses auf freiem Feuer über Ziegelsteine destillirte Terpenthinöl ist jetzt specifisch leichter als früher, 0,842, leicht gelblich gefärbt, und sein Geruch ist theilweise der des Thymians, der Naphtha und des Terpenthinöls, seine Zusammensetzung ist aber noch genau die des ursprünglichen Oels, so dass nur sein Molecularzustand verändert worden ist, was sich nur in dem Polarisationsapparate zu erkennen giebt.

RUD. BÖTTGER (Unterhaltungen und Versuche u. s. w. 1846. 96) empfiehlt folgendes Verfahren: Man zerschneide das Caoutchouc in möglichst kleine Stücke, bringe von diesen so viel in ein Glas mit weiter Mündung, dass ungefähr noch $\frac{2}{3}$ des Raumes im Glase leer bleiben, überschütte sie dann mit einer hinreichenden Menge gewöhnlichen Steinöls und lasse das Glas verschlossen 8 bis 12 Tage ruhig an einem mässig warmen Orte stehen. Nach dieser Zeit sind die

Digitized by Google

Caoutchoucstückchen zu einer sehr voluminösen Masse angeschwollen, von der man das etwa noch darüber stehende Steinöl abgiesst und an dessen Stelle ein aus gleichen Raumtheilen Aether und Schwefelkohlenstoff bestehendes Gemisch bringt. Hierauf schüttle man den Inhalt des Glases mehrmals des Tages tüchtig durcheinander und überlasse endlich das Ganze einige Zeit sich selbst. Sobald der Inhalt des Glases in zwei Schichten getheilt erscheint, giesse man die obere vollkommen klare dickflüssige Schicht ab in ein anderes gut verschliessbares Glas, und bewahre es zum Gebrauche auf. Durch Zusatz von etwas fein abgeriebenem Gummigutt, Carmin u. dergl. lässt sich die Masse mannigfach färben. Das flüchtige Lösungsmittel verfliegt beim Gebrauche fast augenblicklich, während das Caoutchouc als ein dünnes, zartes, nicht im mindesten klebriges Häutchen zurückbleibt.

Die häufige technische Anwendung des Caoutchoucs (Pharm. Centralbl. 1833. 75. 174 und 544) hat den Verbrauch desselben so sehr vermehrt, dass die Einfuhr davon in England, im Jahre 1832 nur 29,958 Pfund betragend, im Jahre 1833 schon auf 178,676 Pfd. gestiegen war.

Capita Papaveris. *Mohnköpfe.*

(Papaver somniferum L. Papaveraceae.)

Die unreifen, an Grösse einer Wallnuss gleichkommenden, mit den Samen getrockneten Kapseln. Die Pflanze wird bei uns angebaut.

Papaver somniferum Linn. *Schlafmachender Mohn; Gartenmohn; Oelmagen.*

α. nigrum DeC. Syst.

Synon. P. somniferum Gmelin.

Abbild. Pl. med. 405.

Die Kapsel öffnet sich unter der Narbe durch Löcher; die Blumenblätter sind schmuzig purpurfarben, die Samen schwarz.

β. album DeC. Syst.

Synon. P. officinale Gmelin.

Abbild. Hayne. VI. 40. Pl. med. 404.

Die Kapsel öffnet sich nicht, da die Löcher unter der Narbe obliteriren; Blumenblätter und Samen sind schmuzigweiss.

Syst. sexual. Cl. XIII. Ord. 1. Polyandria Monogynia.

Ord. natural. Papaveraceae.

Beide Varietäten des Gartenmohns, die von Einigen als zwei Arten angesehen werden, sind einjährige Pflanzen, ursprünglich im Oriente zu Hause, durch das ganze südliche und mittlere Europa jetzt ziemlich verwildert. Sie werden, besonders die letztere Varietät, in Persien, Kleinasien, Arabien, Aegypten und überhaupt im Oriente cultivirt, wo sie auch viel höher und grösser werden als bei uns, wo sie in Gärten und unangebauten Stellen vorkommen, aber auch häufig angebaut werden.

Die senkrechte, einfache oder etwas ästige Wurzel treibt nur wenige Wurzelfasern und einen oder mehrere aufrechte, ästige, stielrunde, kahle, so wie die ganze Pflanze weissmilchende Stengel. Die Blätter sind spitzig, eingeschnitten, mit sägeartigen Zipfeln, oben meergrün, unten fast schimmelgrün, fast gekielt; die untern gestielt länglich, die obern umfassend länglich, eirund, mehr oder weniger herzförmig. Kelch aus 2 länglichen, stark vertieften, hinfälligen Blättchen. Krone vierblättrig; die Blumenblätter breiter als lang, gegen die Basis fast keilförmig, in der Varietät α schmuzig purpurroth, an der Basis ins

Digitized by Google

Schwärzliche übergehend, in der Varietät β graulich milchweiss, an der Basis lilafarbig. Sehr zahlreiche Staubfäden umgeben den rundlich urnenförmigen, von der deckelartigen, 10—15strahligen Narbe gekrönten Fruchtknoten. Die Frucht ist eine urnenförmige, in α mehr kugelige, in β mehr eiförmige, mit der bleibenden vertieften Narbe gekrönte, kahle, einfächrige, durch die scheidenartigen Mutterkuchen (Samenträger) scheinbar halbvielfächrige Kapsel, welche durch unter der Narbe sich öffnende, mit den Strahlen der Narbe abwechselnde Löcher aufspringt. Die Samenträger sind wandständig und erstrecken sich in die Höhe der Kapsel gegen die Axe hin. Die Samen sind von den beiden Varietäten, in α schwarz, in β weisslich, doch finden sich von den weisslichen Samen Uebergänge zu den schwarzen, so wie überhaupt kein Unterscheidungszeichen der beiden Varietäten constant genug ist, um daraus zwei Arten zu machen. Das Aufspringen und Nichtaufspringen kommt bei beiden Varietäten vor, obwohl die angegebenen Kennzeichen beider Abänderungen für die Regel gelten können.

Die Blüthezeit ist Juni und Juli; die Samen reifen im August und September.

Alle Theile dieser Pflanzen besitzen einen virösen, widerlichen Geruch. Macht man einen Einschnitt in dieselben, so fliesst ein zäher, weisser Saft heraus, der sehr bald braun wird. Besonders aber enthalten die Samenkapseln im unreifen Zustande, in welchem sie zum pharmaceutischen Gebrauche eingesammelt werden, Opium, wie bei Abhandlung dieses Artikels angegeben worden ist. Sie dürfen daher auch nicht ohne ärztliche Autorisation verabfolgt werden, weil durch unzeitigen Gebrauch derselben, nämlich durch die mit Mohnköpfen abgekochte Milch unruhige Kinder zum Schlafen zu bringen, Nachtheil und Lebensgefahr herbeigeführt werden kann. Sie finden gewöhnlich nur äusserliche Anwendung, wo sie im zerkleinerten Zustande unter erweichende Breiumschläge gemischt werden. Aber selbst die reifen Samenkapseln enthalten die Bestandtheile des Opiums, wie aus der ausführlichen Untersuchung derselben von Winckler (Buchn. Repert. 1837. IX. S. 1) hervorgeht. Das durch Digestion der reifen Mohnköpfe mit Alkohol von 80 Proc. bereitete Extract hatte einen widerlich narkotischen Geruch und bittern Geschmack, und liess bei der Auflösung in heissem Wasser eine sehr beträchtliche Menge hell schmuzigbrauner Flocken ausscheiden. Die wässrige Auflösung wieder bis zur starken Syrupsdicke abgedampft hinterliess von Neuem mit kaltem destillirten Wasser ausgezogen einen nicht beträchtlichen hellgelbbraunen pulverigen Rückstand, und diese wässrige Lösung gab nun beim Verdunsten ein in Weingeist von 80 Proc. und in Wasser gleich lösliches Extract, aus welchem durch Ammoniak Morphin, als ein krystallinisch sich absetzender Niederschlag, ausgefällt wurde. Die Säure, an welche das Morphin gebunden war, war nicht Mekonsäure und schien eine eigenthümliche zu sein. Codein und Thebain konnten nicht erkannt werden. Der pulverförmige Rückstand bei der Aufnahme des Extracts in kaltem Wasser war Narcein. Der bei dem Auflösen in kochendem Wasser gebliebene Rückstand bestand aus Cerain und Myricin, öliger Säure, Harz.

Caragaheen. *Caragheen.*

(Lichen Caragaheen. Fucus s. Muscus Caragaheen. *Irländisches Perlmoos.*)

[Fucus crispus L. Chondrus crispus Stackhouse. Algae.]

Das flache Laub (Thallus), mit oft wellenförmigen Rändern, gabelspaltig, knorplig, trocken hornartig, mit Lappen von verschiedener

Digitized by Google

Breite, frisch roth oder grünlich, trocken schmuzig weiss. Kommt vorzüglich an den Küsten des atlantischen Meeres häufig vor.

Chondrus crispus LINGBYE.

Synon. Fucus crispus LINN. — Fucus polymorphus LAMARCK. — Sphaerococcus crispus AGARDH. — Ulva crispa DEC.

Abbild. Berl. Jahrb. f. d. Pharm. 1834. XXIV. S. 2. G. u. v. SCHL. 254.

Syst. sexual. Cryptogamia. Algae.

Ord. natural. Algae s. Algae aquaticae auct.

Ein Tang, der in dem nördlichen und atlantischen Meere, an den Küsten von Dänemark, Norwegen, Irland und Grossbritannien, Frankreich bis nach Cadix hin, zum Theil sehr häufig vorkommt, und schon seit langer Zeit an den irischen Küsten als Nahrungsmittel im Gebrauche, in neuerer Zeit auch als ernährendes Mittel in den Arzneischatz aufgenommen ist. Die ganze Pflanze ist von knorpeliger, zäher, biegsamer Substanz, von braunrother, gelblicher oder auch grünlicher Farbe, oft nur wenige Zoll, manchmal auch bis über einen Fuss lang. Statt der Wurzel befestigt sich die Pflanze mit einer kleinen Schwiele. Das ganz nervenlose gleichförmige Laub ist unten einfach, schmal, flach und eben, etwa eine Linie breit, nach oben mehrfach gabelästig getheilt, die Zweige nach oben breiter werdend; die untern Theilungsglieder gewöhnlich länger als die obern; alle ganzrandig. Die Früchte bestehen in einzelnen Tuberkeln an der Spitze der Aeste, von einer Seite concav, von der andern convex, besonders gegen das Licht gehalten deutlicher, inwendig viele kleine Sporen enthaltend. Uebrigens zeigen wenige Tange eine so grosse Mannigfaltigkeit der Formen und der Beschaffenheit der Substanz, wie dieser.

Die getrocknete Pflanze, wie sie im Handel vorkommt, besteht aus Stückchen von verschiedener Gestalt und Grösse; die weiche Substanz der frischen Pflanze ist zu einer hornartigen Masse verhärtet, durchscheinend und von schmuzig gelblicher oder blass bräunlicher Farbe, ins Weisse oder auch ins Schwarzbraune sich ziehend, indem die Pflanze beim Trocknen ihre Farbe verliert. Es finden sich darunter einige Arten Conferven, Fucus u. s. w.

Der Hauptbestandtheil des Caragheens, dem es auch seine nährenden Eigenschaften verdankt, ist der reichlich in ihm enthaltene Pflanzenschleim. Eine Drachme Caragheen giebt mit 6—7 Unzen Wasser abgekocht nach dem Durchseihen eine durchsichtige, wenig gefärbte Gallerte. Ueber das Verhalten dieses Schleims hat LUCK (Berl. Jahrb. XXIV. 1. S. 74) einige Versuche angestellt, HERBERGER (BUCHN. Repert. XLIX. S. 14) eine grössere Arbeit bekannt gemacht, SCHMIDT aber (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1844. LI. 56) hat diesen Knorpeltang genauer untersucht. Nach ihm bildet derselbe ein Gewebe gleichförmiger Zellen, deren Wände von dem Inhalte nicht wesentlich zu differiren scheinen. Mit Wasser gekocht quillt die ganze Alge so auf, dass man sie mit Leichtigkeit durch einfaches Pressen durch Leinwand von den sie bedeckenden zierlichen Flustren und kleinen Crustaceen befreien kann. Mit Schwefelsäure hermetisch eingeschlossen und einige Zeit bei 100° C. erhalten, erfolgt vollständige Lösung; beim Eindampfen derselben erhält man Krystalle von Gips, schwefelsaurem Natron und Kali. Mit Jodwasser färben sich Zellenmembran wie der gelatinöse Gehalt, namentlich jedoch erstere, braun. Salzsäure, Salpetersäure, Oxalsäure wirken verdünnt wie Schwefelsäure, nur schwächer; Salpetersäure concentrirt giebt Oxalsäure. Der Schleim wird durch einfaches Fällen mit salzsäurehaltigem Alkohol, Auspressen und Auswaschen mit Weingeist (wie der Traganthschleim u. s. w.) leicht rein erhalten. Er hat dieselbe elementare Zusammensetzung wie

Digitized by Google

die andern Pflanzenschleime, nämlich übereinstimmend mit Gummi und Stärke. Die ganze Alge, kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade digerirt, geht vollständig in Gummi und Zucker über; der geringe Rückstand ist so unbedeutend, dass er nicht einmal für die Membrane der dünnwandigen, mit Gallerte erfüllten Zellen ausreichen würde, wenngleich er grösstentheils aus diesen besteht. Die Asche der Alge enthält auch phosphorsauren Kalk und Kali.

Nach Grosse enthält auch diese Tangart Brom und Jod, aber auch zugleich schwefelsaure Salze.

Das Caragheen wird in der Abkochung mit Wasser oder Milch angewandt.

Carbo praeparatus. *Zubereitete Kohle.*

(Carbo purus. *Reine Kohle.*)

Gröblich gepulverte und mit einer hinreichenden Menge Wasser ausgekochte Holzkohlen brennen in einem verschlossenen Tiegel, dessen Deckel mit einem kleinen Loche versehen ist, bis Rauch zu entweichen aufhört. Die zurückbleibenden Kohlen werden in das feinste Pulver gebracht, und dieses bewahre in einem gut verschlossenen Gefässe auf.

Es sei von sehr schwarzer Farbe, wenig glänzend.

Carbo vegetabilis. *Holzkohle.*

Die Kohle gehört als Kohlenstoff zu den häufigsten Substanzen unsers Erdkörpers, indem derselbe nicht nur einen wesentlichen Bestandtheil aller organischen Gebilde, sowohl des Pflanzenreichs als des Thierreichs, ausmacht, sondern auch in der unorganischen Natur in verschiedenen Verbindungen vorkommt. Reine Kohle, und zwar gewöhnlich im krystallisirten Zustande, ist nur der wegen seiner ungemein starken lichtbrechenden Kraft so hoch geschätzte Diamant, der sich in mehreren Gegenden der beiden Indien, besonders in Golkonda, Vissapur, Borneo, sowie in Brasilien und in einzelnen Exemplaren auch im Uralgebirge findet.

Andere Arten Kohle sind:

Graphit oder Reissblei, die bleigraue Masse, aus welcher unsere Bleistifte gemacht werden, die zwar grösstentheils aus Kohle besteht, aber auch Eisen und Erden enthält.

Anthrazit, Glanzkohle, Kohlenblende, eine andere Art fossiler Kohle, die nach dem Verbrennen nur 0,06 bis 0,08 grösstentheils aus eisenhaltiger Thonerde bestehende Asche hinterlässt.

Steinkohle, ein aus der frühesten Periode unsers Erdkörpers herstammendes Product der allmähligen Zersetzung einer urweltlichen Vegetation durch Verwesung, welche im Innern der Erde unter dem ungeheuren Drucke der darauf lastenden Massen einen sehr langen Zeitraum erforderte, und auch jetzt noch nicht beendigt ist, wovon die noch fortwährend aus den Steinkohlengruben bei Eröffnung neuer Schachte mit Heftigkeit ausströmenden entzündlichen sogenannten schlagenden Wetter, Grubengas, wovon weiter unten, Zeugniss geben. Bei dem Anthrazit, der etwa 96 Procent Kohle enthält, ist diese Zersetzung alles Organischen so gut wie beendigt, entweder weil die Entweichung der gasförmigen Zersetzungsproducte nicht durch eine mächtige Gebirgsdecke gehin-

Digitized by Google

dert war, oder weil bei dem Empordringen in glühendem Flusse befindlicher vulkanischer Massen die organische Substanz der Pflanzenwelt durch die Hitze eine ähnliche trockne Destillation erlitten hat, zu natürlichen Coaks wurde, wie dies künstlich bei der trocknen Destillation der Steinkohlen geschieht. Diese können nämlich nur durch den Rückstand an den der allmähligen Zersetzung bisher entgangenen organischen Substanzen gasförmige und flüssige Destillationsproducte geben, welche als Leuchtgas, als Steinkohlenöl und Steinkolentheer die bekannte ausgedehnte technische Benutzung erfahren. Indem nun die organischen Substanzen in den Steinkohlen bei der Destillationshitze eine Art Schmelzung erleiden, nimmt die nicht flüchtige rückständige Kohlensubstanz die gleichsam metallglänzende Beschaffenheit an, wie wir sie meistens an den bekannten Coaks wahrnehmen.

Holzkohle, Pflanzenkohle, vegetabilische Kohle. Sie wird aus Pflanzen, besonders aus Holz erhalten, indem man durch verschiedene Behandlungsweisen, die man Verkohlen nennt, alle durch Hitze flüchtigen Producte aus ihnen heraustreibt, wobei die Kohle, welche den häufigsten Bestandtheil des Holzes ausmacht, in der Gestalt des Holzes zurückbleibt und von einer unzähligen Menge von Poren durchzogen ist, die von den verflüchtigten Stoffen herrühren. Die Kohle von hartem Holze ist schwer und fest, von weicheren Holzarten aber leicht und locker, und die wärmegebende Kraft der Kohle beim Verbrennen verhält sich wie ihre Dichtigkeit.

Thierische Kohle. Wenn weiche thierische, stickstoffhaltige Substanzen, wie Fleisch, Blut u. s. w., hohen Temperaturgraden ausgesetzt werden, so erleiden sie vor der Verkohlung eine Art Schmelzung, und durch das Zusammensintern der kleinsten Kohlentheilchen zu einer compacten Masse, welche die Gestalt der verkohlten Substanz nicht mehr erkennen lässt, wird die rückständige Kohle fast grau und glänzend wie Coaks und Graphit, und enthält Stickstoff in chemischer Verbindung. Wenn man aber solche schmelzbare stickstoffhaltige Körper mit gleichfalls in der Hitze schmelzbaren, aber nicht zerstörbaren unorganischen Substanzen, die als in Wasser löslich durch Auswaschen wieder entfernt werden können, wie kohlensaures Kali, fixen Alkalien, oder am besten einem Gemische von beiden, vorher aufs Innigste mengt, so wird das Zusammensintern völlig verhindert, der Stickstoff zu einer chemischen Verbindung mit einem Antheile Kohlenstoff veranlasst, um als Cyan mit dem Kali oder Natron in Wasser leicht lösliche Salze zu bilden, und man erhält durch sorgfältiges Auswaschen der geglühten Masse eine höchst fein zertheilte, sammetschwarze Kohle, die zu verschiedenen chemischen Zwecken ganz vorzüglich geeignet ist, wie die so häufig angewandte Blutlaugenkohle aus 5 Th. Blut und 4 Th. kohlensaurem Alkali. Enthalten die zur Verkohlung bestimmten organischen Körper schon für sich einen hinreichenden Antheil unorganischer Bestandtheile, um das Zusammensintern zu verhindern, so ist ein weiterer Zusatz nicht nöthig. Hierauf beruht die Bereitung der Knochenkohle oder des Beinschwarz. In dieser ist die Kohle zwischen einer bedeutenden Menge basisch phosphorsaurer und wenig kohlensaurer Kalkerde zertheilt und ist es in vielen Fällen vor Anwendung dieser Knochenkohle nöthig, die beigemengten Erdsalze durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure zu entfernen, weil sie sonst Zersetzungen veranlassen würden, obgleich die Kohle dadurch etwas an ihrer Wirksamkeit verliert.

Der Kohlenstoff, im Diamante wie in allen andern Kohlenarten, ist unschmelzbar, und in den höchsten Temperaturgraden, welche wir hervorbringen können, feuerbeständig. Beim Zutritte der Luft erhitzt verbrennt er, nach dem verschiedenen Cohäsionszustande seiner Theilchen, ausserordentlich schwer, wie

Digitized by Google

als Diamant, Graphit, Coaks, oder sehr leicht, wie als Korkkohle, Lampenruss, indem er mit dem Sauerstoffe derselben sich verbindet und gasförmige Producte giebt. Als Diamant ist die Kohle nicht nur ein Nichtleiter der Elektricität, sondern kann selbst durch Reiben elektrisch werden, in den übrigen Kohlenarten aber leitet sie die Elektricität mehr oder weniger gut. In ihrem gewöhnlichen Zustande ist die Holzkohle einer der schlechtesten Wärmeleiter, so dass, wie bekannt, ein Theil derselben durch die Löthrohrflamme in den weissglühenden Zustand versetzt werden kann, ohne dass man verhindert wird, die Kohle in der Hand zu halten. Ist aber die Holzkohle einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt gewesen, z. B. eine bei der Form im Hohofen herausgefallene, so zeigt sie sich zwar dem äussern Ansehen nach nicht verändert, aber in die Hand genommen zeigt sie sich schwerer geworden, ist jetzt schwerer brennbar und wird vor dem Löthrohre bald so heiss, dass sie nicht mit der Hand gehalten werden kann.

Die Kohle zeichnet sich durch zwei ungewöhnliche Eigenschaften aus, nämlich durch das Vermögen, aus Flüssigkeiten verschiedene aufgelöste Körper auszufällen und mit sich zu verbinden, und durch das Vermögen, in ihren Poren bedeutende Mengen der sie berührenden Gase einzusaugen und zu verdichten.

4) Die Eigenschaft der Kohle, aus Flüssigkeiten aufgelöste Stoffe abzuscheiden. Diese Eigenschaft wurde zuerst von Lowitz in Petersburg wahrgenommen und später immer mehr und mehr zu chemischen und technischen Zwecken benutzt. Sie kommt nicht jeder Kohlenart zu, denn dem Graphit, den Coaks, überhaupt der zusammengesinterten metallisch glänzenden Kohle fehlt dieses Vermögen gänzlich, wie fein sie auch zu Pulver gerieben sein mag. Holzkohle muss hierzu nochmals durchgeglüht werden. Die Kohle zeigt eine Art chemischer Verwandschaft, die sie auf nassem Wege auf gewisse aufgelöste, hauptsächlich zusammengesetzte Körper ausübt, die sich auf der Oberfläche der Kohle befestigen, ohne in ihr Inneres einzudringen, ungefähr auf dieselbe Weise, wie sich in der Färbekunst die Farben auf die Oberfläche der Fäden der Zeuche befestigen, ohne die Fasern, aus welchen die Fäden gesponnen sind, zu durchdringen. Je grösser nun die Oberfläche der Kohle ist, wenn ihr sonst diese Eigenschaft nicht durch ihren dichten Cohäsionszustand benommen ist, desto mehr wird sie geeignet, aufgelöste Körper auf sich niederzuschlagen und mit sich zu verbinden, desto wirksamer wird sie sein. Daher ist die Blutlaugenkohle von allen die wirksamste, hierauf folgt die Thierkohle, das Beinschwarz und dann die Holzkohle, welche indessen doch in vielen Fällen vor jener den Vorzug verdient. Nadelhölzer, welche viel Harz, und Eichen, die viel Gerbesäure enthalten, Körper, welche beim Verkohlen schmelzen, geben eine weniger wirksame Kohle.

Es ist Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen, um zu ermitteln, welche Materien aus ihrer Auflösung in Wasser abgeschieden und welche nicht davon gefällt werden, und die ersten ausführlichen Versuche hierüber sind von Bussy und zum Theil auch von Payen und Desfosses (Berl. Jahrb. 1823. XXIV. 2. 106) angestellt worden. Ganz vorzüglich äussert die Kohle diese Wirkung auf Farb- und Riechstoffe, auf Fernambuk, Cochenille, Lackmus, schwefelsaure Indigoauflösung, auf die rothe Farbe des Weins, auf die braunen Farbstoffe in den Pflanzenauszügen, Auflösungen von Zucker, Säuren und Salzen, auf stinkende Effluvien gefaulter Körper, Fuselöle, verschiedene flüchtige Pflanzenöle und brenzliche Oele, zu welchem letztern Behufe gut ausgeglühte Holzkohle sich besonders wirksam erweist. Farbestoffe werden am besten von Thierkohle abgeschieden, selbst wenn dieselbe vorher mit Salzsäure ausgekocht und diese wieder sorgfältig mit Wasser ausgewaschen worden ist. (Anthon in Buchn. Repert.

Digitized by Google

1837. IX. 329.) Um diese Stoffe aus ihren Auflösungen abzuscheiden, vermischt man dieselben mit der Kohle, und oft tritt selbst bei der gewöhnlichen Temperatur fast in einem Augenblicke die Wirkung ein; die abfiltrirte Flüssigkeit ist mehr oder weniger geruch- und farblos, und die Kohle behält die auf sich verdichteten Riech- und Farbestoffe, welche aber durch andere Körper, welche eine grössere Verwandschaft zu denselben haben als die Kohle, wieder ausgezogen werden können. Wird eine mit Kreide neutralisirte und filtrirte Auflösung des Indigo's in Schwefelsäure mit Thierkohle durchgeschüttelt und dann aufs Filtrum gebracht, so geht eine farblose Flüssigkeit hindurch, der in der Kohle zurückgebliebene Farbestoff wird ihr aber durch Kalilösung entzogen, welche eine blaue Farbe annimmt. Wird diese blaugefärbte Kalilösung, während sie noch mit der Kohle in Berührung ist, genau durch eine Säure neutralisirt, so wird die Farbe wieder von der Kohle aufgenommen und die Flüssigkeit wieder farblos. Es werden aber nicht allein Riech- und Farbestoffe durch die Kohle abgeschieden, sondern auch bittere und adstringirende Stoffe und Harze. So fand WARINGTON (Journ. f. prakt. Chemie 1846. XXXVII. 125) bei Versuchen, das Bier durch Thierkohle zu entfärben, dass auch das Hopfenbitter weggenommen worden war. Dasselbe geschieht mit einem Chinarindenauszuge, anderen bittern Pflanzenauszügen, mit den Auflösungen von schwefelsaurem Chinin, essigsaurem Morphin und Strychnin, wogegen ein in der Kälte mit Thierkohle behandelter Auszug der Nux vomica nichts von seinem bittern Geschmacke verloren zu haben schien. Um eine Auflösung von 2 Gran schwefelsaurem Chinin in 2 Unzen Wasser von Chinin zu befreien, reichten 12 Gran Thierkohle hin. WEPPEN (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1845. LV. 241) hat hierüber eine grössere Reihe von Versuchen angestellt und folgende Resultate erhalten,

40 Gran Wermuth mit 2 Unzen Wasser werden geschmacklos durch 30 Gran Thierkohle,

40 Gran Coloquinthen in 2 Unzen Wasser werden geschmacklos durch 30 Gran Thierkohle.

40 - Entianwurzel in 2 Unzen Wasser werden geschmacklos durch 20 Gran Thierkohle,

40 - Columbowurzel in 2 Unzen Wasser werden geschmacklos durch 40 Gran Thierkohle,

40 - Quassia in 2 Unzen Wasser werden geschmacklos durch 30 Gran Thierkohle,

40 - Cascarillrinde in 2 Unzen Wasser werden geschmacklos durch 30 Gr. Thierkohle,

40 - Bitterklee in 2 Unzen Wasser werden geschmacklos durch 30 Gran Thierkohle,

3 - Aloëextract mit 2 Unzen Wasser werden geschmacklos durch 40 Gr. Thierkohle,

4 Drachme Guajakharztinctur mit 4 Drachme Weingeist wird des Harzes beraubt durch 40 Gran Thierkohle,

1 - Jalapentinctur mit 4 Drachme Weingeist wird des Harzes beraubt durch 25 Gran Thierkohle,

1 Gran Galläpfelextract in ½ Unze Wasser verliert seine Reaction durch 20 Gran Thierkohle,

½ - Gerbesäure in ½ Unze Wasser verliert ihre Reaction durch 40 Gran Thierkohle,

40 - Ratanhiawurzel in 2 Unzen Wasser verliert ihre Reaction durch 20 Gran Thierkohle,

40 - Chinarinde in 2 Unz. Wasser verl. ihre React. durch 20 Gran Thierkohle.

Digitized by Google

Aber auch auf viele unorganische Substanzen äussert die Kohle ihre fällende Kraft, worüber GRAHAM (ERDMANN'S J. VIII. 20), STICKEL (Journ. f. prakt. Chem. 1836. IX. 444) und jetzt WEPPEN (a. a. O.) Versuche angestellt haben. Hiernach scheinen die schweren Metallsalze sämmtlich durch Thierkohle gefällt zu werden, jedoch häufig nicht vollständig. WEPPEN benutzte folgende Salze zu Versuchen: schwefelsaures Kupferoxyd — Zinkoxyd — Eisenoxydul — Chromoxyd, essigsaures Bleioxyd, Brechweinstein, Zinnchlorür, Quecksilberchlorid, essigsaures Eisenoxd, salpetersaures Quecksilberoxyd und Oxydul, salpetersaures Kobaltoxyd, salpetersaures Silberoxyd, — Nickeloxyd. Im Durchschnitte brauchte 1 Gran dieser Salze in ½ Unze Wasser gelöst 30 Gran Kohle zur Fällung. Die ammoniakalischen Lösungen verschiedener Salze, z. B. von Kupfer, Zink, Silber, werden jedoch von weniger Kohle vollständig gefällt. Ebenso wird Bleioxyd aus der Lösung in Aetzkali gefällt, Antimonsäure und Wolframsäure aus ihren löslichen Salzen. Chromsäure wird schon in der Kälte, obgleich langsam, zu Chromoxyd reducirt. Arsenige Säure und ihre Salze, sowie arsensaure Salze, wurden nicht verändert. Ferner werden aus dem Jodquecksilber-Jodammonium das Jodquecksilber, aus den Auflösungen von Schwefelantimon und Schwefelarsen in Schwefelammonium die ersteren durch Kohle niedergeschlagen. — Eine Auflösung von Jod in Wasser oder in Jodkalium wird durch Kohle bald entfärbt. Dagegen gelingt es nicht, den Schwefel aus seinen Auflösungen in Alkohol oder Terpenthinöl durch Kohle zu entfernen. Selbst nach einem grossen Zusatze derselben hinterliess die filtrirte Flüssigkeit, auf Silberblech erhitzt, noch Spuren von Schwefelsilber. Salze mit alkalischer Basis, Weinstein, Blutlaugensalz, Gips, Alaun, auch Kalkwasser, scheinen von Kohle nicht afficirt zu werden, dagegen zeigt sich eine Reaction auf Chlorbaryum, besonders wenn der Lösung einige Tropfen Aetzammoniak zugesetzt worden.

Bei der Fällung der Metallsalze, z. B. des schwefelsauren Eisenoxyduls oder Sublimats durch Kohle fängt die Lösung sehr bald an, deutlich sauer zu reagiren, und bei quantitativer Bestimmung findet man den grössten Theil der Säure in der Flüssigkeit. Diese Spaltung der Salze in saure und basische ist Ursache, warum die letzten Spuren der Basen oft so schwer durch Kohle zu entfernen sind; die freiwerdende Säure verhindert die vollständige Fällung, daher denn auch ein Salz, dem man zuvor freie Säure zugesetzt hat, von Kohle wenig oder gar nicht afficirt wird. Auch kann man durch Kochen aus der Kohle, welche zur Fällung gedient hat, mit Säure die auf derselben niedergeschlagenen Oxyde oder basischen Salze fast ganz wieder ausziehen, obwohl die letzten Spuren davon der Wirkung der Säuren hartnäckig widerstehen.

HEUMANN (BUCHN. Repert. 1834, XXXI. 66) hatte aus seinen Versuchen gefolgert, dass der Kohle an sich gar nicht die Eigenschaft zukomme, Metallsalze zu zersetzen, sondern nur den Basen in der Kohle, denn der Thierkohle wie der Pflanzenkohle könne durch Salzsäure nicht alle Kalkerde oder alles Kali entzogen werden, da, wenn durch verhältnissmässig grosse Mengen von solcher gereinigten Kohle das Metallsalz wirklich zersetzt wurde, sich in der von der Kohle abfiltrirten Flüssigkeit immer ein Kalk- oder Kalisalz mit der Säure des angewandten Metallsalzes nachweisen liess. WEPPEN stimmt jedoch dieser Meinung nicht bei. Zwar wurde aus der mit Kohle, die mit Salzsäure ausgekocht worden war, behandelten Quecksilberchloridlösung, bei mehrmaliger Wiederholung dieses Versuchs mit derselben Thierkohle, nachdem das Metall durch Schwefelwasserstoff entfernt worden, deutliche Reaction auf Kalkerde erhalten, indessen trat dieselbe Reaction ein, als Wasser in der bisher gebrauchten Fayenceschale eingedampft, Salzsäure zugesetzt und mit oxalsaurem Ammoniak geprüft wurde.

Digitized by Google

Weppen hat seine Versuche über diesen Gegenstand dann noch fortgesetzt (ebend. 1846. LIX. 354) und sich hierbei die Frage gestellt, ob eine Kohle, welche zur Fällung eines Metalls bereits gedient hat und damit gleichsam gesättigt ist, auch noch zur Fällung eines andern dienen könne, auch wenn man eine andere Reihenfolge beobachtete als die, in welcher ein Metall das andere niederzuschlagen pflegt. Die angestellten Versuche beantworteten diese Frage bejahend. Eine zur Fällung von Quecksilberchlorid gebrauchte Kohle schlug Kupfer, und dann nach dem Auswaschen noch Eisen aus den Auflösungen nieder. Dass, wenn man die Reihenfolge umkehrte, die Fällung der Metalle sehr rasch erfolgen werde, liess sich erwarten und wurde durch den Erfolg bestätigt.

2) Die Eigenschaft der Holzkohle und der porösen Körper im Allgemeinen, in ihren Poren die Gase bis auf einen gewissen Grad zu condensiren. Hierdurch erklärt sich die schon längst bekannte Erscheinung, dass Kohle, welche an der Luft liegt, um 10—20 Proc. am Gewichte zunimmt. Dieser Zuwachs rührt sowohl von der atmosphärischen Luft her, welche die Kohle einsaugt und in ihren Poren zusammendrückt, als auch vom Wassergase, welches aus der Luft in grosser Menge absorbirt und verdichtet wird. Wenn man solche Kohle erhitzt, so giebt sie Luft und Wasser wieder von sich, jedoch werden beide bei schneller Erhitzung leicht zerlegt, so dass die Gasarten, die man erhält, aus kohlensaurem Gase, Kohlenwasserstoffgas, Kohlenoxydgas und Stickgas bestehen. Da die Kohlenwasserstoffgase und das Kohlenoxydgas brennbar sind, so vermehren sie die durch das Verbrennen der Kohlen erzeugte Hitze, und daher geben die an feuchter Luft gelegenen Kohlen bei heftigem Verbrennen mehr Hitze, als ganz trockne Kohlen, was auch erfolgt, wenn wenig Wasser auf heftig brennende Kohlen kommt. Uebrigens nimmt die Kohle nicht von allen Gasen ein gleiches Volumen auf, so z. B. nimmt sie vom Sauerstoffgase 9,25, von Stickstoffgas 7,5, von Wasserstoffgas 1,75 Mal ihr eigenes Volumen auf u. s. w. Manche Gase, wie Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, welche eine starke chemische Verwandschaft zu einander haben, werden in Gesellschaft mit einander mehr verdichtet, als ein einzelnes für sich allein, doch treten sie dabei nicht zu Wasser zusammen, sondern beide Gase können durch Wärme aus der Kohle wieder verjagt werden, ohne eine Spur von gebildetem Wasser zurückzulassen. Eine solche Absorption des Sauerstoffgases aus der atmosphärischen Luft, die mit einer der Masse entsprechenden Erhitzung verbunden ist, ist nach Aubert die Ursache der beobachteten freiwilligen Entzündung der zur Schiesspulverbereitung dienenden, in Fässern aufgestellten, fein zerriebenen Kohle, daher sie auch nur bei grossen Massen sich ereignen kann. Eine Erzeugung von Kohlensäure findet bis zu dem Zeitpunkte der Entzündung nicht statt.

Mit dem Sauerstoffe verbindet sich der Kohlenstoff in mehreren Verhältnissen, jedoch gewöhnlich erst bei höheren Temperaturgraden. Bis zu welchem Grade indess die Wärme gesteigert werden müsse, hängt von verschiedenen Umständen ab. Die gewöhnliche Holzkohle ist um so leichter entzündlich, je niedriger die Hitze war, bei welcher die Verkohlung bewirkt wurde. Kohle von jungem Holze ist leichter entzündlich, als von alten Bäumen. Je dichter die Kohle ist, wie stark geglühte Holzkohle, Steinkohle, Coaks, Anthrazit, die glänzende Kohle von geschmolzenen organischen Substanzen, desto schwerer verbrennlich ist sie, so dass sie nur in einem unausgesetzt erneuerten Luftstrome oder im reinen Sauerstoffgase, wie der Diamant, fortbrennt. Eine poröse oder fein zertheilte Kohle, wie Korkfeile mit Grünspan gemischt und verkohlt, lässt sich nach Wöhler's Versuchen bei einer weit unter der Glühhitze liegenden

Digitized by Google

Temperatur entzünden; ja die Kohle entzündet sich, wie bereits oben erwähnt, bisweilen von selbst, wie Selbstentzündungen grösserer Massen gepulverter Kohlen, zur Bereitung des Schiesspulvers bestimmt, und besonders in dieser Absicht angestellte Versuche (Journ. f. prakt. Chem. 1836. IX. S, 104) gelehrt haben. Diese Selbstentzündungen gepulverter Kohlenmassen sind durch die Eigenschaft der Kohle bedingt, gasförmige Körper in sich zu verdichten und zwar nach Verschiedenheit der Gase in einem verschiedenen Verhältnisse. Die Kohle wirkt also verdichtend auf die Bestandtheile der atmosphärischen Luft, und zwar mehr auf das Sauerstoffgas als auf das Stickstoffgas, wobei, da der verdichtete Sauerstoff seine Gasgestalt verliert, Wärme frei wird, welche unter Umständen sich bis zur Entzündung der Kohle steigern kann, gewöhnlich nur bei kurz vorher gepulverter Kohle, welche hinreichend Gelegenheit gehabt hatte, Sauerstoffgas in sich zu verdichten. Mit der Steigerung der Temperatur wächst die chemische Verwandschaft des Kohlenstoffes zu dem Sauerstoffe so bedeutend, dass allen oxydirten Körpern, die nicht in der Hitze flüchtig sind, durch Kohle der Sauerstoff entzogen werden kann, worauf die gewöhnliche Reduction der Metalloxyde durch Kohle beruht. Dieser Erfolg ist jedoch grossentheils bedingt durch die chemische Beschaffenheit der durch Vereinigung von Kohlenstoff und Sauerstoff entstehenden Verbindungen, Kohlenoxyd und Kohlensäure, welche beide gasförmig sind, die also durch die Wärme begünstigt sich bilden, um gasförmig entweichen zu können, wie andererseits Baryt und Schwefelsäure, aus allen Verbindungen, in welchen sie sich befinden mögen, zu dem unauflöslichen Schwerspath zusammentreten, um als solcher auszuscheiden.

Die beiden gasförmigen Verbindungen, durch unmittelbare Vereinigung von Kohlenstoff und Sauerstoff gebildet, sind:

1) **Kohlenoxydgas.** Dieses Gas wurde 1799 von Priestley und Woodhouse entdeckt. Es entsteht, wenn viel glühende Kohle mit wenig Sauerstoff in Berührung ist. Man erhält dasselbe, wenn man Metalloxyde mit mehr Kohle erhitzt, als zu deren Reduction erforderlich ist; auch, wenn man kohlensaures Gas durch eine glühende eiserne Röhre über Kohle leitet, wobei das Gas noch einen Antheil Kohle aufnimmt und jetzt genau ein zwei Mal so grosses Volumen als das angewandte kohlensaure Gas einnimmt. Wird ein gegebenes Volum Sauerstoffgas in Kohlenoxydgas verwandelt, so wird sein Volum verdoppelt. Das Kohlenoxydgas ist beinahe unlöslich in Wasser, hat weder Geruch noch Geschmack und ist etwas leichter als die atmosphärische Luft, sein spec. Gew. beträgt 0,9727. Es ist entzündlich und brennt in der atmosphärischen Luft mit einer schönen hellblauen Flamme. Mit Sauerstoffgas vermischt und entzündet, brennt es langsam und erfordert genau ein halb so grosses Volumen Sauerstoffgas, um völlig zu verbrennen. Aus 100 Mass Kohlenoxydgas und 50 Mass Sauerstoffgas werden 100 Mass kohlensaures Gas gebildet, wobei sich also diese Gasarten um $\frac{1}{3}$ ihres vorherigen Volumens condensiren. Thiere sterben sogleich im Kohlenoxydgase, und Menschen, die es einzuathmen versuchten, fielen sogleich ohne Besinnung zu Boden. Die kleine blaue Flamme, welche sich bisweilen über brennenden Kohlen in unsern Kohlenfeuern zeigt, entsteht von diesem Gase, welches durch irgend einen Luftzug aus der innern Gluth, wo nicht hinreichender Sauerstoff vorhanden ist, emporgedrängt wird und auf der obern Fläche verbrennt. Das Kohlenoxydgas besteht aus einem Volum gasförmigem Kohlenstoff und einem Volum Sauerstoff, oder dem Gewichte nach aus 43,32 Kohlenstoff und 56,68 Sauerstoff, oder 100 Kohlenstoff nehmen 130,8267 Sauerstoff auf. Seine stöchiometrische Zahl ist $\dot{C} = 175{,}420$.

2) **Die Kohlensäure.** Dieser gasförmige Körper entsteht, wenn glühende

Digitized by Google

Kohlen mit hinreichendem Sauerstoffgas sich in Berührung befinden. Rein erhält man dasselbe, wenn 2 Volum Kohlenoxydgas mit 1 Volum Sauerstoffgas verbunden werden. Von diesen 3 Volumen verschwindet das eine, und das Volum des kohlensauren Gases wird gleich dem des Kohlenoxydgases. Die Kohlensäure besteht demnach aus 2 Volum Sauerstoff und 1 Volum Kohlenstoffgas zu 2 Volumen condensirt.

Diese Gasart wird unausgesetzt durch die Athmungen der Thiere und Pflanzen gebildet aus dem Sauerstoffe der atmosphärischen Luft und einem Theile Kohlenstoff aus dem lebenden Organismus, und dies ist die hauptsächlichste Quelle des stets in der Atmosphäre vorhandenen Kohlensäuregases. Sie entwickelt sich ferner reichlich aus weingährenden Gemischen, wovon bei Vinum die Rede sein wird. In der unorganischen Natur kommt sie häufig vor an Basen gebunden, und zwar am häufigsten an die Kalkerde, in der Kreide, dem Marmor, Kalksteine u. s. w, aus denen sie durch stärkere Säuren, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, leicht entbunden wird. Aehnliche Zersetzungen kohlensaurer Salze im Innern der Erde sind die Quellen der aus Spalten hervordringenden Kohlensäure, die in Höhlen, welche dem Luftzuge nicht zugänglich sind, sich anhäuft, die unter andern Umständen von den Quellwässern aufgenommen wird und hier als Auflösungsmittel für viele an sich in Wasser unauflösliche Basen, vorzüglich für die Kalkerde, dient, wodurch die Quell- oder Brunnenwässer zu sogenanntem harten Wasser werden.

Man entwickelt die Kohlensäure gewöhnlich aus der Kreide, die man in einem zweckdienlichen Apparate mit Wasser übergiesst und dann von Zeit zu Zeit eine Säure zusetzt. Wählt man hierzu Schwefelsäure, so muss die Kreide gepulvert sein und das Gemenge von Zeit zu Zeit umgerührt werden, weil Schwefelsäure und Kalkerde ein schwerlösliches Salz, den Gips, bilden, welches die kohlensaure Kalkerde bedeckt und sie vor den Angriffen der Schwefelsäure schützt. Die Salzsäure, mit welcher die Kalkerde ein sehr leicht lösliches Salz darstellt, führt diesen Uebelstand nicht herbei, aber die entweichende Kohlensäure führt einen kleinen Theil Salzsäure mit sich fort.

Die Kohlensäure ist bei der gewöhnlichen Temperatur und dem gewöhnlichen Drucke der Luft ein farbloses Gas, wird aber durch den Druck von 36 Atmosphären bei 0° Temperatur zu einem farblosen, leichtflüssigen Liquidum condensirt, und geht sogar, wie THILORIER zuerst gezeigt hat, in den festen Zustand über, eine weisse schneeige Masse bildend, wenn die Temperatur sehr erniedrigt und der Druck sehr stark vermehrt wird. Durch ihre Verdunstungskälte bringt sie eine Temperatur von — 90° C. = 72° R. hervor.

Die gasförmige Kohlensäure ist 1½ Mal schwerer als die Luft, ihr spec. Gew. ist nach REGNAULT 1,5291. Das Gas lässt sich daher aus einem Gefässe mit weiter Oeffnung in ein anderes giessen, und ein in dieses gestelltes brennendes Licht wird ausgelöscht. Es kann weder das Brennen noch das Athmen unterhalten. In vielen Dunsthöhlen, wie in der berüchtigten neapolitanischen Hundsgrotte, in der Pyrmonter Dunsthöhle u. s. w., lagert diese schwere tödtliche Gasart 1 bis 3 Fuss über dem Boden, und Thiere, die in diese Luftschicht hineingebracht werden und nicht über dieselbe hinausragen, werden davon erstickt, wenn sie nicht schnell wieder herausgezogen und an die Luft gebracht werden, ja es giebt ganze Thäler, wie das sogenannte Giftthal in Java, welche von hohen Ufern so eingeschlossen sind, dass das aus dem Boden dringende Kohlensäuregas nicht durch Luftwechsel entfernt wird und in welchen nicht nur Menschen und Thiere, wenn sie hineingerathen, todt niederfallen, sondern in denen auch alle Vegetation vernichtet ist. Sind in eingeschlossenen Räumen, wie in Kellern, gährende Flüssigkeiten vorhanden, so erfüllen sie dieselben so mit dieser tödtlichen

Digitized by Google

Gasart, dass Menschen, die sich unvorsichtig hineinbegeben, todt zur Erde fallen, und Rettung nur noch möglich ist, wenn sie aufs Schleunigste an die frische Luft gebracht werden. Dasselbe ereignet sich mit Menschen, die in tiefe Brunnen hinabsteigen und in die über dem Wasser ruhende Schicht Kohlensäure gerathen. In mit Menschen angefüllten Zimmern, wo zugleich viele Lichter brennen, werden nicht selten viele Personen von Schwindel und Ohnmachten befallen.

Das Kohlensäuregas hat einen unbestimmt sauren Geruch, wie er bei gährendem und schäumendem Biere bekannt ist, und einen säuerlichen, etwas zusammenziehenden Geschmack. Es wird vom Wasser bis zu 1,06 vom Volum des letzteren aufgenommen, bei niedrigen Temperaturgraden und vermehrtem Drucke aber bis zum 2- und 3fachen Volumen. Das damit gesättigte Wasser hat einen angenehmen, stechenden und schwach säuerlichen Geschmack, es röthet, wie die Kohlensäure selbst, Lackmustinctur, fällt Kalkwasser und lässt das Gas an der Luft wieder fahren. Viele Erden und Metalloxyde sind darin auflöslich; lässt man z. B. in verdünntes Kalkwasser Kohlensäuregas treten, so wird dasselbe zuerst getrübt, weil sich unlösliche neutrale kohlensaure Kalkerde erzeugt; fährt man aber mit dem Hineinleiten des Kohlensäuregases fort, so verschwindet allmählig die Trübung und das Wasser wird vollkommen klar, weil sich lösliche zweifach kohlensaure Kalkerde bildet. Mit dem allmähligen Entweichen des Kohlensäuregases an der Luft schlägt sich wieder die neutrale kohlensaure Kalkerde nieder. Bei vielen Mineralquellen ist die Kohlensäure der hauptsächlich die Wirksamkeit derselben bedingende Bestandtheil, sowohl an sich, als auch das Auflösungsmittel für Erden und Metalloxyde. Diese Gasart ist es auch, welcher schäumende Flüssigkeiten, wie Champagner, Bouteillenbier, ihren angenehmen Geschmack verdanken, und das stärkere Schäumen solcher Flüssigkeiten, wenn z. B. Zucker in denselben aufgelöst wird, rührt davon her, dass das Kohlensäuregas aus den Poren durch den sich auflösenden Zucker verdrängt wird.

Lässt man durch Kohlensäuregas elektrische Funken hindurchschlagen, so zerlegen diese dasselbe unter Vergrösserung des Volums in Sauerstoffgas und Kohlenoxydgas; langsamer erfolgt dasselbe durch Einwirkung des directen Sonnenlichts. Wird die unzersetzt gebliebene Kohlensäure durch Kalkwasser weggenommen und dann ein elektrischer Funke durch den Rückstand geleitet, so verbrennt dieser mit Explosion wieder zu Kohlensäure.

Die Kohlensäure gehört wegen ihrer grossen Neigung, Gasgestalt anzunehmen, zu den schwächsten Säuren, so dass sie aus ihren Verbindungen mit den Basen von den meisten andern Säuren ausgetrieben wird, wobei das Entweichen der vielen kleinen Luftblasen, welche aufsteigen und auf der Oberfläche zerspringen, das Aufbrausen verursacht. Sie hebt in ihren auflöslichen neutralen Verbindungen mit den Alkalien die alkalische Reaction nicht auf, was selbst in den zweifach kohlensauren Alkalien noch nicht vollständig erfolgt.

Die Kohlensäure ist $\ddot{C} = 275{,}120$ und besteht aus 27,451 Kohlenstoff und 72,549 Sauerstoff; ihre Sättigungscapacität ist die Hälfte ihres Sauerstoffgehalts.

Ausser diesen beiden gasförmigen Oxydationsstufen des Kohlenstoffs giebt es noch andere Verbindungen von Kohlenstoff und Sauerstoff, welche Säuren sind, und die in die beiden genannten Bestandtheile zerlegt, aber nicht aus ihnen wieder gebildet werden können. Dahin gehört die Oxalsäure oder Sauerkleesäure, eine organische Säure, welche aber auch durch chemische Prozesse erzeugt werden kann. Dahin gehören ferner nach der gewöhnlichen Annahme die Honigsteinsäure, im Honigsteine vorkommend, C^4O^3, welche Liebig und Wöhler

Digitized by Google

jedoch als $C^4O^4H^2$ annehmen, die Krokonsäure, die sich unter den Destillationsproducten bei Bereitung des Kaliums aus Weinstein findet und die C^5O^4 ist, und die gleichfalls hierbei sich bildende Rhodizinsäure, C^3O^5.

Mit dem Wasserstoffe kann sich der Kohlenstoff in 2 verschiedenen Verhältnissen vereinigen, und die daraus entstehenden Verbindungen sind gasförmig.

1) Kohlenwasserstoffgas mit der geringeren Menge Kohlenstoff (gewöhnliches Kohlenwasserstoffgas, Grubengas). Bei der trocknen Destillation vieler organischen Körper kommen, ausser Wasser und brenzlichem Oele, eine Menge stinkender Gasarten zum Vorscheine, welche theils aus Kohlensäure, theils aus Kohlenwasserstoffgas und theils aus Kohlenoxydgas bestehen. Von dem kohlensauren Gase kann das Kohlenwasserstoffgas durch Umschütteln mit Kalkwasser leicht befreit, vom Kohlenoxydgase aber nur mit grosser Schwierigkeit gereinigt werden. Man erhält das Kohlenwasserstoffgas auch, wenn man schwefelfreie und trockne Steinkohle für sich destillirt und das Gas, ehe man es aufsammelt, durch ein glühendes Rohr leitet; es enthält jedoch stets ein wenig Kohlenoxydgas. Auch wenn Kampher-, Alkohol- und Aetherdämpfe durch eine glühende Röhre von Glas, Porzellan oder Kupfer geleitet werden, erhält man ebenfalls ein Gemenge von Kohlensäure-, Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas. In stehenden Wässern, die sich auf lockerem, morastigem Boden befinden, in welchem dieses Gas durch die Zerstörung organischer Körper gebildet wird, stürzt man eine mit Wasser gefüllte Flasche um, in deren Oeffnung ein weiter Trichter befestigt ist, und rührt dann mit einem Stocke den Boden auf, wodurch Luftblasen emporsteigen, die man mittelst des garade über der aufgerührten Stelle gehaltenen Trichters auffängt und in die Flasche steigen lässt. Das an mehrern Stellen gesammelte Gas wird mit Kalkwasser gewaschen, um es von der Kohlensäure zu befreien, enthält aber noch etwas atmosphärische Luft.

Das Grubengas besitzt einen unangenehmen Geruch, ist schwerer als reines Wasserstoffgas, aber leichter als atmosphärische Luft. Es brennt mit einer schwachen blauen Flamme, die nicht leuchtet. Es besteht aus 1 Volum gasförmigem Kohlenstoff und 4 Volum Wasserstoffgas, zur Hälfte vom Volum des letztern, oder $^2/_3$ vom ganzen Volum des Gases condensirt. Dem Gewichte nach besteht es aus 75,38 Kohlenstoff und 24,62 Wasserstoff. Seine stöchiometrische Zahl ist $CH^2 = 104{,}396$.

Dieses Gas kommt oft in Steinkohlenflötzen vor, hat zwar an sich keinen gefährlichen Einfluss auf die Gesundheit der Arbeiter, allein wenn es sich bis auf einen gewissen Grad mit der atmosphärischen Luft gemischt hat, wird es durch die Lampen der Arbeiter entzündet, explodirt mit grosser Heftigkeit und tödtet die Arbeiter; die Bergleute nennen es daher schlagende Wetter. Davy hat ein Mittel entdeckt, solchen Unglücksfällen vorzubeugen, welches darin besteht, dass man die Flamme der Lampe mit einem dichten Gewebe von Messingdraht umgiebt. Ist das Gas explodirend, so entsteht zwar innerhalb des Drahtgeflechtes eine Verpuffung, allein weil das Gas vom Metalle, das demnach nicht bis zum Glühen heiss werden muss, abgekühlt wird, kann sich die Entzündung dem Gase ausserhalb des Gewebes nicht mittheilen, auch wird zum Theil die Gasmischung innerhalb des Drahtgeflechtes durch die Hitze so verdünnt, dass sie nicht mehr entzündlich ist.

2) Kohlenwasserstoffgas mit der grösseren Menge Kohlenstoff (ölbildendes Gas). Man erhält die Gasart in grosser Menge, wenn man 1 Th. Alkohol und 4 Th. concentrirte Schwefelsäure in einer Retorte unter einander mengt, in deren Hals zum Auffangen des Gases ein krummes Rohr ein-

Digitized by Google

gekittet ist. Das Gas entwickelt sich sogleich in kleinen Bläschen, die noch häufiger zum Vorschein kommen, wenn die Masse gelind erwärmt wird, wodurch man das Gas sehr oft mit schwefligsaurem Gase verunreinigt erhält, von welchem es durch Umschütteln mit Wasser oder Kalkwasser befreit werden kann. Das Gas wird hier in Folge der Zersetzung des Alkohols gebildet, ähnlich wie bei einer zu weit getriebenen Aetherdestillation.

Das ölbildende Gas ist beinahe so schwer wie die atmosphärische Luft; durch einen Druck von 4200 Atmosphären kann es nach PERKINS in die tropfbar-flüssige Form übergeführt werden, was auch auf mechanischem Wege erreicht wird, wenn diese Substanz aus ihrer chemischen Verbindung mit Säuren abgetrennt wird, wo sie selbst in fester Form dargestellt werden kann (s. Aether). Lässt man das Gas in die atmosphärische Luft ausströmen und entzündet es, so brennt es mit einer helleren Flamme, als irgend ein Kerzen- oder Lampenlicht, und man sieht aus der Gleichheit seiner Flamme mit der eines brennenden Lichtes, dass es vornehmlich die Bildung dieses Gases im Dochte des brennenden Lichtes ist, welche die leuchtende Flamme bildet. Dieses Gas hat den technischen Namen ölbildendes Gas wegen seines Verhaltens zum Chlor erhalten, womit es sich condensirt und eine ölartige oder richtiger ätherartige Flüssigkeit bildet, welche den Namen Chloräther erhalten hat und aus gleichen Raumtheilen Chlorgas und Kohlenwasserstoffgas besteht. Das ölbildende Gas besteht aus 1 Vol. gasförmigem Kohlenstoff und 2 Vol. Wasserstoffgas, von 3 Vol. zu 1 condensirt. Dem Gewichte nach besteht es aus 85,96 Kohlenstoff und 14,04 Wasserstoff. Seine stöchiometrische Zahl ist $CH^1 = 88{,}947$ oder auch $C^2H^2 = 177{,}834$. Ueber die chemischen Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffs vergl. Aether.

Diese Gasart hat in der Oekonomie zur Erleuchtung Anwendung gefunden, welche sich besonders in den letzten Jahren sehr verbreitet hat und vorzüglich in England zu grosser Vollkommenheit gebracht worden ist. Man destillirt nämlich Steinkohlen in eigenen gusseisernen Gefässen bis zum Rothglühen, und leitet das Gas, welches sich dabei entwickelt, durch ein Gemenge von Kalk und Wasser, durch welche das Schwefelwasserstoffgas und das kohlensaure Gas verschluckt werden. Das übrigbleibende Gas ist nun ein Gemenge der beiden Kohlenwasserstoffgasarten mit etwas Kohlenoxydgas, dessen leuchtende Eigenschaft beim Verbrennen einzig und allein von der Menge des darin befindlichen ölbildenden Gases abhängt. Dieses Gasgemenge wird in grossen Gasbehältern aus Eisenblech über Wasser gesammelt, aus welchen es dann durch einen ganz gelinden Druck von $^3/_4$ Zoll Wasserhöhe durch luftdichte Röhren zu der Stelle geleitet wird, wo es entzündet werden und brennen soll, die oft sehr weit entlegen sein kann. Man nennt diese Art zu beleuchten ziemlich allgemein die Gasbeleuchtung.

Da Oele, Talg und Wachs mehr ölbildendes Gas als andere Körper liefern, so hat der Engländer TAYLOR einen Apparat erfunden, der so eingerichtet ist, dass schlechtes Oel, welches sonst in Lampen nicht gut brennt, tropfenweise in ein schwach glühendes Rohr von Gusseisen fliesst und hier zerlegt wird, aus welchem das Gas weiter geleitet wird. In Schweden ist der Gebrauch des Pechöls hierzu eingeführt, einer Art brenzlichen Oels, welches man beim Einkochen des Theeres zu Pech erhält. Man hat sogar angefangen, zu demselben Zwecke mit grossem Vortheile den Theer selbst anzuwenden.

Ausser diesen beiden gasförmigen Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff hat man noch mehrere, welche ölartige Körper bilden und in welchen das Verhältniss des Kohlenstoffs und Wasserstoffs variirt. Naphtha, ein flüchtiges Oel aus dem Mineralreiche, Terpenthinöl, Citronenöl u. s. w. aus dem

Digitized by Google

Pflanzenreiche, sind Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff ohne Sauerstoff. Durch Comprimirung der zur Erleuchtung dienenden Gasarten in den tragbaren Gasbehältern, wo sie eine Compression von 28—30 Atmosphären erleiden, wird eine ähnliche ölartige Verbindung gebildet, die von FARADAY (POGGENDORFF'S Annalen und TROMMSD. N. J. XII. 1. 1826. S. 306) untersucht und Naphthaline genannt worden ist.

Mit Stickstoff verbindet sich der Kohlenstoff nicht unmittelbar; aber im Entstehungszustande verbinden sie sich ganz leicht. In der organischen Natur kommt Stickstoff mit Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff verbunden vor, und macht den grössten Theil der thierischen Materien aus. Werden diese getrocknet und dann in verschlossenen Gefässen durch Glühen zersetzt, so bleibt ein Theil des Stickstoffs in Verbindung mit Kohlenstoff, und nach verschiedenen Verfahrungsarten kann man Verbindungen von verschiedenem Stickstoffgehalte hervorbringen. Von diesen ist jedoch nur eine vollständig untersucht, nämlich der Stickstoffkohlenstoff im Minimum von Kohlenstoff, der 1814 von GAY-LUSSAC entdeckt, untersucht und von ihm Cyan (von κυανος, blau) benannt worden ist, weil er einen Bestandtheil des Berlinerblaues ausmacht. Dieser Stoff, Blaustoff, ist bei Acidum hydrocyanatum abgehandelt worden.

Die Kohle wird in den Apotheken gebraucht, selten als innerliches Heilmittel, häufiger zu Zahnpulvern, zu welchem Zwecke man vorzüglich die Lindenkohle wählt (*Pulvis carbonis Tiliae*) und auch zum Entfärben von Salzlaugen. Immer muss sie zu diesen Zwecken, wie es die Pharmakopöe vorschreibt, vorher ausgekocht und dann in einem bedeckten Tiegel geglüht werden, damit die noch unzerstört darin vorhandenen organischen Reste völlig zerstört werden. Von den rückständigen Kohlen bläst man die wenige Asche, welche sich gebildet hat, ab, und verwahrt sie in einem gut verschlossenen Gefässe.

Die thierische Kohle ist früher als gebrannte Schuhsohlen, Maulwürfe, Schwalben etc. innerlich gebraucht worden, jetzt finden nur noch die gebrannten Knochen, die viel phosphorsaure und kohlensaure Kalkerde, auch etwas Kochsalz, phosphorsaures und kohlensaures Natron und Schwefelcalcium enthalten, Anwendung, und zwar vorzüglich technische Anwendung als Entfärbungsmittel des Rohzuckers etc.

Die fäulnisswidrige Kraft der Kohle wird bisweilen zur Erhaltung des Fleisches, besonders aber des Trinkwassers benutzt, so dass z. B. das auf Seereisen nöthige Trinkwasser in inwendig verkohlten Fässern mitgenommen wird, was bedeutend zur Erhaltung desselben beiträgt.

Cardamomum minus. *Kleiner Kardamom.*

(Elettaria Cardamomum WHITE et MATONI.)

[Scitamineae - Amomeae.]

Kleine schwärzliche, fast dreieckige runzliche Samen, von stark aromatischem Geschmacke, angenehmem kampherartigen Geruche, in einer häutigen, dreiseitigen, nach beiden Seiten verdünnten, 4—6 Linien langen, strohfarbigen, dreifächrigen Kapsel. Sie werden in Malabar gesammelt, von wo sie zu uns gebracht werden.

Elettaria Cardamomum WHITE et MATONI. *Kleiner Kardamom.*
Synon. Alpinia Cardamomum ROXB.
Amomum repens WILLD.

Digitized by Google

Abbild. Pl. med. 66. G. u. v. Schl. 273.
Syst. sexual. Cl. I. Ord. 1. Monandria Monogynia.
Ord. natural. Scitamineae - Amomeae.

Diese Pflanze wächst wild auf Bergen in Malabar, und wird dort häufig angebaut (Ritter im Archiv d. Pharm. 1836. VI. S. 308).

Aus der knolligen, mit fleischigen Fasern besetzten Wurzel erheben sich aufrechte, perennirende, 6—9 Fuss hohe, glatte, gegliederte, von den Blattscheiden eingehüllte Stengel. Die Blätter sind lanzettförmig, oben haarig, unten seidenartig und 1—2 Fuss lang. Die Blumen kommen am Grunde des Stengels in niederliegenden, fast unter einem rechten Winkel abgehenden, mit der Spitze aufwärts gebogenen ästigen Trauben von 1—2 Fuss Länge hervor, und sind grünlich- oder gelblichweiss mit purpurfarbenen Streifen an der Lippe des innern Kelches. Der dreispaltige, an der Spitze erweiterte Kelch ist blassgrün, fein gestreift; der grosse Lappen der innern Krone (*Labellum*) am Rande etwas kraus, kaum dreilappig, in der Mitte mit dunkel violettblauer, am Rande mit gelblicher Färbung.

Die Fruchtkapseln sind unter dem Namen des kleinen Kardamoms, vorzugsweise vor zwei andern im Handel vorkommenden Sorten des Kardamoms, bekannt und geschätzt. Sie sind 4—6 Linien lang und halb so breit, dreiseitig, gestreift, gelblichweiss und glatt. Inwendig sind diese Kapseln in zwei Fächer getheilt, in deren jedem zwei Reihen unregelmässig viereckiger, etwas gefurchter, an einander hängender, äusserlich brauner, inwendig weisser Samen liegen, welche zerdrückt einen sehr starken angenehmen, etwas kampherartigen Geruch von sich geben und einen angenehmen gewürzhaften, etwas kampherartigen, scharfen Geschmack haben.

Neumann erhielt aus den Kapseln kein ätherisches Oel, jedoch ein sehr stark riechendes Wasser, die Samen aber, als der eigentlich kräftige Theil, geben aus 1 Pfunde 5—6 Quentchen ätherisches, auf dem Wasser schwimmendes Oel, von blassgelber Farbe, dem kräftigen Geruche und dem sehr scharfen Geschmacke der Kardamomen. Das auf die Samen gegossene Wasser zieht viel Schleim aus und giebt einen dicklichen, gelblichen, aromatischen Auszug. Das daraus erhaltene Extract beträgt $^1/_{11}$ des Ganzen und ist fast geschmack- und geruchlos. Der Weingeist nimmt ganz das Gewürzhafte der Samen in sich; die gelbbraune Tinctur hat den Geruch und Geschmack der Kardamomen und giebt nach Verdunstung des Weingeistes den achten Theil an blassbraunem Extracte, von dem Geruche der Samen und einem anfangs angenehm aromatischen, hintennach sehr scharfen, brennenden und andauernden Geschmacke.

Nach einer Analyse von Trommsdorff (Annal. d. Pharm. Juli 1834. S. 25) enthalten 1000 Th. Samen: flüchtiges Oel 46; fettes Oel 104; pflanzensaures Kali mit Farbestoff 25; Stärkemehl 30; stickstoffhaltigen Schleim mit phosphors. Kalkerde 18; gelbfärbenden Stoff 4; stärkemehlhaltige Holzfaser 773. Das flüchtige Oel ist als der wirksame Bestandtheil anzusehen, dem das fette Oel gleichsam als Träger dient. Harz wurde gar nicht vorgefunden. Das flüchtige Oel ist farblos, von durchdringendem, sehr angenehmem Geruche, und stark aromatischem, feurigem, kampherartigem, bitterlichem Geschmacke. Spec. Gew. 0,945. Es ist in Alkohol, Aether, den fetten Oelen, eben so in concentrirter Essigsäure, nicht in Aetzkalilauge löslich.

Im Handel kommen noch zwei Sorten Kardamom vor, welche ihres geringern Preises wegen bisweilen dem kleinen untergeschoben werden, nämlich 1) der grosse oder lange Kardamom (*Cardamomum majus s. longum*). Diese Samenkapseln kommen von einer besondern Art *Alpinia* her, welche Roxburgh

Digitized by Google

Alpinia Cardamomum medium nennt. Die anderthalb Zoll lange, dünne, dreieckige, an beiden Enden zugespitzte, graugelbe, der Länge nach gestreifte Kapsel enthält Samen, die in Gestalt und Farbe den Bockhornsamen gleichen und einen viel schwächern gewürzhaften Geruch und Geschmack als die kleinen Kardamomen haben. 2) Der mittlere oder runde Kardamom (*Cardamomum medium s. rotundum*) von *Amomum Cardamomum* LINN. (Pl. med. 64.), einer Pflanze, die auf Sumatra und einigen andern ostindischen Inseln vorkommt, und welche sonst als die Mutterpflanze des kleinen Kardamoms angegeben wurde. Sie gehört zu derselben Gattung wie die vorigen und liefert den jetzt nur selten im Handel vorkommenden runden Kardamom. Diese Samenkapseln sind von der Grösse einer kleinen wilden Schwarzkirsche, rundlich mit drei convexen abgerundeten Seiten, mehr oder weniger gestreift, graulichweiss oder etwas röthlich. Mit der Loupe zeigt sich deutlich an einzelnen Stellen der abgeriebene Haarüberzug. Die Samen, die sehr oft zusammengeschrumpft und verdorben gefunden werden, sind in den bessern Früchten etwas grösser und dunkler braun als die des kleinen Kardamoms; auf der einen Seite eben, auf der andern rund, und besitzen einen mehr bittern, stärker kampherartigen Geschmack und nicht so angenehmen Geruch als die kleinen Kardamomen.

Hierher gehören auch noch die im Handel vorkommenden sogenannten Paradieskörner (*Grana Paradisi*) von *Amomum Granum Paradisi* AFZELIUS (Pl. med. 65). Es sind dreieckige, von aussen gelbbraune, inwendig weisse Samen, grösser als die vom kleinen Kardamom, sie besitzen einen nur schwachen gewürzhaften Geruch, aber einen scharfen pfefferartigen Geschmack. Aus 16 Unzen erhielt WILLERT 40 Gran ätherisches Oel von gelblicher Farbe, starkem Geruche und durchdringendem Geschmacke. Der Rückstand quoll vom Wasser gleich einem steifen Traganthschleime auf, der auch bei mehr zugegossenem Wasser sich durch einen leinenen Sack nicht abpressen liess. Der Weingeist zog aus diesem schleimigen getrockneten Rückstande eine Tinctur aus, die nach Verdunstung des Weingeistes ein flüssiges Harz von brennend scharfem und sehr lange anhaltendem Geschmacke hinterliess. Die Asche von den Paradieskörnern und auch von den kleinen Kardamomen enthält Kupfer (Berl. Jahrb. 1819. S. 100).

Diese Samen werden nur zum Räuchern angewendet, oder auch unerlaubter Weise, um dem Branntweine, dem Essig u. s. w. eine trügerische Schärfe zu geben.

Caricae. *Feigen.*

(Ficus Carica LINN. Sycoïdeae.)

Ficus Carica LINN. *Gemeine Feige.*

Abbild. PLENCK 736 HAYNE IX. 43. Pl. med. 97. G. u. v. SCHL. 69.

Syst. sexual. Cl. XXIII. Ord. 2. Polygamia Dioecia.

Ord. natural. Sycoïdeae.

Der Feigenbaum wächst in ganz Asien, auf den Inseln des Archipelagus, auch in Spanien, Sicilien, Italien, überhaupt in den südlichen Ländern Europa's. Man glaubt, dass ihn die Phönicier zuerst im südlichen Frankreich einführten, als sie ungefähr 600 Jahre vor Chr. Geb. in Marseille eine Colonie gründeten. In Deutschland wird er in Kübeln, auch in Gärten gezogen, hält aber die Winterkälte ohne Bedeckung nicht aus und kann bei uns, in erstern ohne hinlängliche Nahrung und im Freien durch das jährliche Umbiegen und Bedecken, eben

Digitized by Google

kein sonderliches Ansehen erhalten. In den mittägigen wärmern Ländern hingegen wird er 15—20 Fuss und drüber hoch. Der kühlende Schatten, den seine ausgebreitete dichte Krone gewährt, macht ihn in den heissen Gegenden zu einem gesuchten Baume, dessen vorzüglicher Werth aber in der Güte und Schmackhaftigkeit der Feigen besteht, wovon man durch Cultur viele Varietäten erhalten hat, die sich durch ihre Grösse, Farbe und ihren Geschmack unterscheiden. Die Athenienser sahen diesen Baum als ein Geschenk der Götter an, widmeten ihn dem Mercur, und die Lacedämonier waren der Meinung, dass durch Bacchus ihnen der erste Feigenbaum gepflanzt worden sei. Auch glaubte man in frühern Zeiten, dass dieser Baum ohne vorhergehende Blüthen Früchte trage. Die Blumen aber sind in dem fleischigen, birnförmigen Blumenboden (der Feige), der nur Träger derselben ist und den man gewöhnlich für die Frucht hält, verborgen. Nur die in den etwas verdickten schiefen Kelchen sitzenden steinfruchtartigen Akenen sind die Früchte.

Der Stamm des Feigenbaums ist oft gekrümmt, hat eine graue, glatte Rinde und die Aeste sind mit rauhen, sehr kurzen Haaren bedeckt. Das Holz ist schwammig und weiss, die Blätter sind gross, gestielt, abwechselnd, dick, herzförmig, ausgeschweift-gezähnt, geadert, oben rauh und dunkelgrün, unten feinhaarig und weisslich, und tief in drei bis fünf stumpfe Lappen getheilt. Der gemeinschaftliche Fruchtboden, die Feige, ist birnförmig, fleischig, hohl, unbehaart und innerhalb überall mit Blüthen besetzt. Die männlichen Blüthen, welche in geringer Anzahl vorhanden sind und zunächst an der Oeffnung in dem Blüthenboden sitzen, haben einen dreitheiligen aufrechten Kelch, keine Blumenkrone, einen Griffel und zwei Narben. Die von dem schiefen Kelche halbbedeckte, rundlich-längliche, durch den Griffel stachelspitzige, gelbliche Frucht stellt eine steinfruchtartige Akene dar.

Die Befruchtung war lange ein Geheimniss, denn man sah niemals Blumen, sondern nur Früchte. Endlich überzeugte man sich, dass die Feige nicht die Frucht, sondern der allgemeine Fruchtboden ist. Dieser enthält entweder weibliche und männliche Blumen zugleich, oder nur von einem Geschlechte. Die Befruchtung geht daher in dem Fruchtboden selbst vor sich, worauf ein Zufluss von Säften nach diesem Theile erfolgt, sowie dieses bei der Bildung der Samenhülle anderer Früchte der Fall ist. Der Fruchtboden schwillt beträchtlich an, der ekelhafte Geruch und zurückstossende unangenehme Geschmack der unreifen Feigen, welcher von dem bittern und scharfen milchartigen Safte herrührt, der in allen zarten Theilen des Feigenbaums, den Rinden und Blättern, auch selbst in den Fruchtböden vor der Reife, enthalten ist, verschwindet allmählig, je näher die Zeit der Reife heranrückt, durch eine Art verborgener Gährung wird eine grosse Menge Zucker entwickelt, und der vorher scharf und bitter schmeckende Fruchtboden in eine saftige, ausserordentlich süsse und angenehm schmeckende Substanz umgeändert.

Die bei uns gereiften Feigen sind nicht so schön und süss als die der wärmern Gegenden, lassen sich auch nicht aufbewahren. Die Feigen aus dem südlichen Europa u. s. w. erhalten wir in Kisten, Fässern und Körben eingepackt, wodurch sie in eine rundliche Form zusammengepresst erscheinen. Sie sehen weissgelblich aus und haben ein etwas schleimiges, zähes, sehr süsses, mit vielen kleinen gelblichen Samenkörnern versehenes Fleisch. Man unterscheidet gewöhnlich dreierlei Sorten: 1) die Smyrnischen, welche gross, gelb, rund und meistens trockner als die andern sind. 2) Die Genuesischen, die grösser, gelber, aber länglich sind. 3) Die Marseiller, welche kleiner, gelb und rundlich sind, am angenehmsten und süssesten schmecken, sich aber nicht länger als ein Jahr halten.

Digitized by Google

In der Levante wendet man eine besondere Operation, die Caprification, an, um die Feigen zu zeitigen und recht gross zu bekommen. Man nimmt Zweige von einer Art wilden Feigenbaumes, *Caprificus* genannt, und schüttelt dieselben über die cultivirten Feigenbäume, wenn diese blühen. Jene beherbergen nämlich eine Art von Gallinsekten (*Cynips Psenes*), welche auf die cultivirten Feigenbäume geschüttelt in die Fruchtböden hineinkriechen, und dadurch einen starken Zufluss der Säfte nach diesen Theilen veranlassen, welche nun, jedoch wahrscheinlich nicht ohne Erschöpfung des Baums, sehr viel grösser werden, als ohne diese Caprification. Obgleich dadurch der Ernteertrag so bedeutend vergrössert wird, dass ein Baum bis 300 Pfund liefern soll, wogegen er in der Provence und Italien, wo man die Caprification nicht anstellt, selten über 25 Pfund trägt, so stehen jene Feigen doch auch an Güte und Süsse bedeutend nach, weil sie, damit die hineingelegten Eier der Insekten nicht auskommen und die Früchte verderben, durch eine starke Ofenhitze getrocknet werden müssen, wodurch sie etwas an Annehmlichkeit verlieren. (Vergl. Th. Martius in Buchn. Repert. 1843. XXIX. 1. und 1846. XLII. 160.)

Nach einer Analyse von Bley (Trommsd. N. J. XXI. 2. 1830. S. 174) enthalten 2000 Gran getrockneter Feigen: Pflanzenfett 48,0; Zucker 1250,0; Extractivstoff mit salzs. Kalk 8,0; Gummi und Phosphorsäure 104,0; Faserstoff und Kerne 300,0; Wasser 320,0. Durch Einäscherung des Faserstoffs und der Kerne wurden 44,25 Gran Rückstand erhalten, welche aus schwefels. Kali, salzs. Kalk, Kalkerde, Talkerde, Eisenoxyd und Kieselerde bestanden. Geiger und Reimann (Geiger's Magazin. Novbr. 1827. S. 145) haben den Milchsaft von *Ficus Carica*, der im September gesammelt worden, untersucht; derselbe bestand aus einem elastischen Harze (vergl. Caoutchouc), welches sich jedoch wesentlich vom gewöhnlichen Federharze durch seine weiche und weit weniger elastische Beschaffenheit unterscheidet, und welches, hinsichtlich seines Verhaltens gegen kochendes Alkohol, aus zwei verschiedenen Substanzen besteht, von denen die eine dem Cerin ähnlich ist; einem nicht in Aether löslichen Harze; Gummi (2 Procent); Eiweissstoff; Extractivstoff; einer geringen Menge von schwefels., salzs. und pflanzens. Salzen und riechender Substanz; Wasser. Dagegen geben Nees v. Esenbeck d. J. und Cl. Marquardt (Annal. d. Pharm. 1835. XIV. S. 43) an, bei *Ficus elastica* wirkliches Caoutchouc, jedoch nur in dem Milchsafte des Stammes gefunden zu haben, wogegen der aus den grünen Zweigen derselben Pflanze gewonnene Milchsaft, neben Harz, Wachs, Gummi, Extractivstoff und einem Kalksalze, ein eigenthümliches, dem Vogelleime ähnliches, Kleb- oder Weichharz enthält, welches mit dem Namen Viscin bezeichnet wird, und durch den Lebensprozess der Pflanze in Caoutchouc überzugehen scheint. Dieser Milchsaft ist als den Lebenssaftgefässen (*Vasa laticis*) angehörig zu betrachten.

Zum Arzneigebrauche wählt man gewöhnlich die weichen, klebrigen, sehr süssen, etwas durchscheinenden Feigen (*Caricae pingues*) aus.

Die weisse, zuckerartige, die Oberfläche der Früchte überziehende Materie, Traubenzucker, ist zwar ein Merkmal ihrer Güte und Reife, zugleich aber auch ein Zeichen ihres nahen Verderbens. Veraltete, harte, trockne, sehr dunkelgelbe, stark mit Zuckerstaub überzogene, von Milben angefressene, geschmacklose oder bitterlich schmeckende Feigen sind verwerflich.

Caryophylli. *Gewürznelken.*

(Caryophyllus aromaticus L. Myrtaceae.)

Die Blüthenknospen mit dem viergezähnten Kelche, braunschwärzlich, von scharfem, aufs Höchste gewürzhaftem Geschmacke, sehr ange-

Digitized by Google

nehmem Geruche, mit den Fingern gedrückt ätherisches Oel von sich gebend, bisweilen die noch nicht entwickelten Blüthen haltend. Sie werden aus Ostindien vorzüglich von den Molukkischen Inseln angebracht.

Caryophyllus aromaticus LINN. *Gewürznelkenbaum.*
Eugenia caryophyllata THUNB.
Abbild. PLENCK 422. HAYNE X. 38. Pl. med. 299. G. u. v. SCHL. 72.
Syst. sexual. Cl. XII. Ord. 1. Icosandria Monogynia.
Ord. natural. Myrtaceae.

Dieser schöne und zierliche Baum, den RUMPF *„arbor omnium praestantissima, elegantissima et pretiosissima"* nennt, ist ursprünglich auf den molukkischen Inseln, und zwar besonders auf der kleinen Insel Makian einheimisch, von wo er zuerst auf andere ostindische Inseln, besonders Amboina, verpflanzt wurde und später auch nach der Insel Bourbon, Mauritius, nach den Antillen und Cajenne gelangte, wo er aber eine sorgfältige Cultur fordert. Nach RUMPF's Berichte erreicht der Baum unter günstigen Umständen ein Alter von 100 Jahren.

Der Stamm erreicht die Höhe unserer Kirschbäume; seine Aeste, die schon in einer geringen Entfernung vom Boden entspringen, bilden eine immergrüne, pyramidenförmige, mit unzähligen schönen rosenfarbenen Blüthen geschmückte Krone; seine Wurzeln gehen gerade und sehr tief in den Boden. Die dünne, glatte Rinde hängt dem schweren und dichten Holze fest an, sie ist an den jungen Zweigen von graulichweisser Farbe. Die Blätter sind entgegengesetzt, länglich-lanzettförmig, auf der obern Seite dunkelgrün, glänzend, auf der untern aber blässer grün, 3—4 Zoll lang und 10—15 Linien breit. Die Blüthen bilden dreitheilige Doldentrauben an der Spitze der Aeste. Die Kelche sind länglich, trichterförmig, an der Spitze in eine viereckige Scheibe erweitert und mit vier kleinen Kelchzähnen besetzt, im Anfange grün, später roth. Die Blumenkrone besteht aus vier kleinen abgerundeten, concaven, hinfälligen, weissen Blumenblättern, die vor dem Aufblühen eine kopfförmige Knospe bilden. Die zahlreichen Staubfäden entspringen aus dem Kelche; sie sind länger als die Blumenblätter, an der Basis breiter, glatt, weiss; die Antheren sind oval, blassgelb. Der längliche Fruchtknoten ist von dem Kelchrohre umgeben, welches mit ihm verwächst. Die Blüthen verbreiten einen sehr angenehmen durchdringenden Geruch, den sie auch nach dem Trocknen beibehalten. Die Frucht ist eine ovale, trockne, einsamige Beerenfrucht.

Alle Theile dieses Baumes sind ausnehmend gewürzhaft, was aber bei den noch nicht entfalteten Blüthenknospen am hervorstechendsten ist. Diese werden daher sorgfältig gesammelt, und theils an der Sonne, gewöhnlich aber durch Rauch getrocknet, nachdem sie vorher in heisses Wasser getaucht worden; die Ernte fällt in die Monate October bis December. Es sind dies die bekannten Gewürznelken, Gewürznägelein, die schon seit 2000 Jahren in Europa bekannt sind, obgleich das Vaterland derselben, die Molukken, erst 1511 von den Portugiesen entdeckt worden ist. Der obere Theil derselben besteht aus den vier noch geschlossenen Blumenblättern, die eine Art von Kopf bilden, welcher leicht abfällt; unter dem gleichfalls vierblättrigen Kelche befindet sich der Fruchtknoten, der vom Kelche eingeschlossen wird, welcher sich in eine lange Kelchröhre endigt, so dass das Ganze die Gestalt eines kleinen Nagels annimmt. Gute Gewürznelken haben eine dunkel rothbraune Farbe, sind auf dem Bruche rothbraun, leicht zerbrechlich, indem nur die äussere Rinde Widerstand leistet, und geben mit den Fingern gedrückt Oeltheilchen aus; ihr Geruch ist stark, eigen-

Digitized by Google

thümlich, angenehm, balsamisch, der Geschmack brennend gewürzhaft, etwas bitterlich scharf, auf der Zunge anhaltend.

Die vorzüglichsten Gewürznelken sind die molukkischen, die auf einem höchst dürren, heissen und beinahe verbrannten Boden wachsen; die cajennischen u. s. w.; welche schlanker, spitziger, trockner und weniger gewürzhaft sind, werden weniger geschätzt.

Von neun-, zehn- bis zwölfjährigen Bäumen werden jährlich 400 bis 500 Pfund Gewürznelken erhalten, und da jene ein Alter von 50, 100 bis 150 Jahren erreichen, so giebt es Bäume, die 1100 Pfund tragen.

Eine Verfälschung der Gewürznelken geschieht bisweilen durch Beimischung solcher, von denen das ätherische Oel abdestillirt ist. Am äussern Ansehen kann man sie kaum unterscheiden, und wenn sie lange zwischen andern guten Gewürznelken gelegen haben, so ziehen sie aus diesen selbst wieder ätherisches Oel an. Indessen lassen sie sich durch das mangelnde ätherische Oel beim Drucke mit den Fingern oder beim Stossen erkennen. Grobe Betrügereien durch nachgekünstelte Kreidnelken sind zu leicht zu entdecken, als dass sie noch vorkommen sollten.

Trommsdorff (J. XXIII. 2. S. 23) erhielt aus 1000 Gran Kreidnelken durch ein erstes Abziehen von 32 Unzen Wasser 100 Gran Oel, das vollkommen weiss war. Das abgesonderte Wasser wurde nochmals über den Rückstand abdestillirt, wodurch noch 60 Gran Oel erhalten wurden. Dieses Oel war ungefärbt wie Wasser, wurde aber der Luft ausgesetzt bald gelblich, wie man es auch gewöhnlich erhält, besass den Geruch der Gewürznelken und einen hitzigen, angenehmen Geschmack, der aber bei weitem nicht so scharf war, wie der des Oels, welches, von dunkler Farbe, sonst durch den Handel aus Holland bezogen wurde.

Das von der Destillation rückständige Decoct roch angenehm, aber durchaus nicht mehr nelkenartig, und war gelbbraun. Nach völligem Erschöpfen durch neunmal wiederholtes Auskochen betrug der getrocknete Rückstand 360 Theile. Er war hellbraun, fest zusammengebacken, ohne Geruch und ohne Geschmack. Die Decocte, welche ganz durchsichtig und hell waren, wurden nun bei sehr gelinder Wärme bis auf 8 Unzen abgedampft. Nach dem Erkalten setzte sich ein brauner Bodensatz ab, der abgespült und getrocknet 40 Gran wog, glänzend schwarz aussah, einen bitterlich gewürzhaften Geschmack wie Nelkenrinde, keinen Geruch hatte, sich nicht in Alkohol und Aether, aber in wässrigem Weingeiste und Wasser vermittelst der Wärme vollkommen auflöste, Lackmuspapier etwas röthete, die Eisenauflösungen schwärzlich färbte, mit der Leimauflösung nur eine sehr geringe Trübung gab und sich wie ein Extractivstoff mit etwas Gerbestoff verbunden verhielt. Die Flüssigkeit, aus der jener Stoff sich abgeschieden hatte, wurde zur Syrupsdicke abgeraucht, wobei sie klar blieb, und aus der durch Zusatz von Alkohol eine klümprige Masse abgesondert, diese auf einem Filtrum gesammelt und noch mit Alkohol ausgewaschen wurde. Dieser Stoff wog nach dem Trocknen 130 Gran, stellte zerrieben ein blassgrünes Pulver dar, hatte einen schwach zusammenziehenden, aber auch schleimigen, nicht bitterlichen Geschmack, und zeigte sich als eine Verbindung von Gummi mit etwas Gerbestoff.

Was der Alkohol aufgenommen hatte, war eine glänzende, dunkelbraune Masse, 130 Gran an Gewicht, von zusammenziehendem, bitterlichem, etwas gewürzhaftem und säuerlichem Geschmacke, die im Alkohol selbst beim Sieden nicht, in heissem Wasser und wässrigem Weingeiste aber leicht auflöslich war, Lackmustinctur röthete, von Leimauflösung reichlich niedergeschlagen, von Ei-

Digitized by Google

senauflösungen in eine dicke Tinte verwandelt wurde und sich wie Gerbestoff verhielt, der jedoch vom Gerbestoffe der Galläpfel etwas verschieden ist.

Aus dem Kreidnelkenrückstande von der Destillation wurde nun durch Alkohol ein gelbes Harz abgeschieden, das bröcklich war, in der Wärme leicht zu einem zähen, braunen Harze zusammenfloss, über glühenden Kohlen erhitzt einen angenehmen Geruch verbreitete und eine voluminöse Kohle hinterliess, mi Alkohol eine gelbe, fast geschmacklose Tinctur gab, und sich in Aether, Terpenthinöl und fetten Oelen in der Hitze leicht auflöste.

Der Rückstand von der Behandlung mit Alkohol war hellgrau, theilte dem Aether, der ätzenden Kalilauge nichts (?) mit, verbrannte mit Glimmen und war der holzige Theil der Gewürznelken.

4000 Th. Gewürznelken sind nach dieser Analyse zusammengesetzt aus: ätherischem Oele 480; schwerauflöslichem Extractivstoffe mit etwas Gerbestoffe verbunden 40; Gerbestoffe eigner Art 430; Gummi oder Pflanzenschleim 430; eigenthümlichem Harze 60; Pflanzenfaser 280; Feuchtigkeit 480.

Der scharfe Geschmack und das Aromatische der Gewürznelken ist einzig und allein von dem ätherischen Oele, nicht aber vom Harze herzuleiten. Indessen hat die geistige Tinctur einen sehr brennenden Geschmack, und Trommsdorff meint, dass das Oel vielleicht durch den Gerbestoff mehr fixirt werde, und dass der Eindruck, den das Adstringens zugleich auf die Zunge macht, den Geschmack des Oels erhöhe.

Baget und Lodibert (Trommsd. N. J. XI. 1. S. 408) fanden bei den molukkischen Gewürznelken einen krystallinischen Anflug auf der Oberfläche des Kelches und den Blumenblättern, welcher durch Abspülen mit Alkohol getrennt wurde. Bonastre (ebend. S. 413) bemerkt, dass die bourbonischen Gewürznelken viel weniger von diesem Stoffe, und die aus Cajenne gar nichts davon enthalten, was demnach von der Verschiedenheit des Bodens und des Klima's abhängig ist. Diese Substanz ist weiss, glänzend, seidenartig und vom Oele befreit, geruch- und geschmacklos. In der Wärme schmilzt sie, verdampft und scheint sublimirbar zu sein; sie löst sich blos in kochendem Alkohol und Aether, nicht in ätzenden Alkalien auf. Sie wird auch erhalten, wenn man gröblich zerstossene Gewürznelken eine Zeit lang mit Alkohol kocht, und diesen heiss abfiltrirt; beim Erkalten schiessen kleine, kugelförmig gruppirte, weisse, glänzende Krystalle an; sie setzen sich auch häufig beim Aufbewahren der Tinctur an den Wandungen des Glases allmählig an. Man hat diese Substanz als eine eigenthümliche betrachtet und Caryophyllin genannt, es ist indessen wahrscheinlich nur das Stearopten des Nelkenöls. (Siehe Ol. Caryophyllorum.)

Lodibert erhielt aus denselben Nelken, welche das Caryophyllin enthalten, ein fettes, scharfes, aromatisches, grünes Oel. Nach Bonastre (Trommsd. N. J. XII. 1. S. 495) enthalten die Gewürznelken: Caryophyllin; ätherisches Oel; eine Säure, wahrscheinlich Gallussäure, weil sie mit einer Art Tannin verbunden ist und die Eisensalze blau färbt.

Th. Martius (Kastn. N. Archiv II. 1830. S. 284) bemerkt, dass bei der Destillation des Nelkenöls durch den Nelken zugesetzten Sand das Anbrennen vermieden, und dass bei starker Feuerung ein Theil Caryophyllin mechanisch mit übergerissen und die Ausbeute an Oel verringert werde. Die Cajennenelken enthalten Essigsäure, auch werde bei Destillation derselben ein auf Metallsalze besonders stark reagirender Stoff mitübergerissen.

Die Gewürznelken machen als ein erwärmendes, nervenstärkendes Mittel einen Bestandtheil mehrerer zusammengesetzter Arzneien aus, z. B. der Gewürztinctur, des Theriaks, der aromatischen Kräuter, des aromatischen Pflasters u. s. w.

Digitized by Google

Werden die Blumenkelche nicht vor Entwickelung der Blüthe abgepflückt, so wächst der Fruchtknoten allmählig grösser, bis er endlich in einigen Wochen seine Vollkommenheit erhält, da er dann 1 Zoll lang, in der Mitte bauchig, an beiden Seiten schmal zugehend wird, und unter einer dunkelbraunen dünnen Bedeckung einen schwarzen glänzenden Samen enthält, der durch einen gebogenen Einschnitt der Länge nach in zwei Theile getheilt ist. Diese Früchte sind die sogenannten Mutternelken (*Anthophylli*), die einen nicht so starken gewürzhaften Geschmack als die Kreidnelken haben. In den Anthophyllen hat Bollaert (Schw. N. J. XII. 1. S. 122) Krystalle von Benzoësäure beobachtet, welche in der Höhlung zwischen der Schale und dem Kerne liegen.

**Cassia caryophyllata. *Die Rinde. Nelkenrinde, Nelkenzimmt, Nelkencassia, Nelkenholz.*

Calyptranthes caryophyllata Pers. *Nelkenartige Deckelmyrte.*
Synon. Myrtus caryophyllata Linn. — Syzygium caryophyllaeum Gaertn. (DeC. prodr.) — Persea caryophyllata Sprengel S. V.
Abbild. Hayne X. 39.
Syst. sexual. Cl. XII. Ord. 1. Icosandria Monogynia.
Ord. natural. Myrtaceae.

Ein ansehnlicher Baum mit aufrechtem Stamme und vielästiger Krone, auf der Insel Zeylon einheimisch, auch in Westindien vorkommend. Die Blätter kurzgestielt, lederartig, umgekehrt-eiförmig, ganzrandig, glatt, gefiedert-adrig, die obern gegenüberstehend, die untern oft abwechselnd, an der Spitze fast ausgerandet. Die Blüthen, in einständigen Doldentrauben, bestehen aus einem urnenförmigen, abgestutzten, bleibenden Kelche, einer Blumenkrone, die durch Verwachsen der Kronenblätter ein dem Kelchrande eingefügtes, abfallendes Deckelblättchen bildet, aus zahlreichen, dem Kelchrande eingefügten, vor dem Blühen in die Höhle des Kelches gebogenen Staubfäden und einem in den Grund des Kelches versenkten Fruchtknoten, mit zwei sechseiigen Fächern, welcher sich zu einer zweifächrigen Beere entwickelt. (Vergl. v. Martius in Flora 1830. No. 2. p. 17 oder Ph. Centr.-Bl. 1830. S. 76 und Dierbach in Annal. d. Pharm. 1837. XXI. S. 210.)

Der Nelkenzimmt ist die von der äussern weissgrauen geschmacklosen Epidermis befreite innere harte zerbrechliche Rinde, und besteht aus dünnen, $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{4}$ Linie dicken, 1 — $3\frac{1}{2}$ Zoll breiten Röhren, welche oft mehrfach um sich selbst gerollt sind, und von welchen stets mehrere in einander stecken. Die Länge der Röhren ist 6 Zoll bis 2 Fuss. Aeusserlich ist die Farbe hellrothbraun, an einigen Stellen jedoch, welche noch nicht völlig von der Oberhaut befreit sind, findet man braunschwarze Flecken und einen weissgrauen Ueberzug. Auf der innern Fläche sind sie etwas dunkler, aber glatt wie auf der Aussenseite. Sie brechen leicht und glatt, und erscheinen auf der Bruchfläche dunkel rothbraun. Der Geruch dieser Rinde ist schwach nelkenartig, der Geschmack eben so, hinterher etwas bitterlich und zusammenziehend.

Die Rinde enthält nach Cartheuser sehr wenig ätherisches Oel, vom Geruche des Nelkenöls, jedoch schwächer; sie giebt etwa $\frac{1}{8}$ scharfes geistiges Extract; das wässrige soll nur $\frac{1}{16}$ betragen.

Der Nelkenzimmt ist jetzt ganz ausser Gebrauch.

Digitized by Google

Cassia cinnamomea. *Zimmtcassia.*

(Cinnamomi species? Laurineae.)

Die innere zusammengerollte Rinde der Aeste, dünn, von gelbbrauner Farbe, von ziemlich ebenem Bruche, mit zerstreuten, auf der Oberfläche sichtbaren Fasern, von angenehmem gewürzhaften Geschmacke und Geruche. Von der Cassia lignea *unterscheidet sie sich durch hellere Farbe und durch den nicht schleimigen Geschmack. Sie wird aus Ostindien zu uns gebracht.*

Cinnamomi species?

Abbild. Plenck 343. Pl. med. 429. Hayne XII. 23. G. u. v. Schl. 264.

Im Museum Zeylanicum ist eine mit *Dawalkurunda Nikadawala Marshall* bezeichnete Pflanze beschrieben, die Linné als eine Art *Laurus* betrachtete, und eine Beschreibung davon gab, die der des ächten Zimmt nahe kam. Die des *Laurus Cinnamomum*, welche Linné als die Mutterpflanze des ächten Zimmts bezeichnete, ist vorzüglich auf die Blume beschränkt; bei der andern ist die Blume gar nicht erwähnt. Linné's Beschreibung stimmt nach Wight (Bucen. Repert. 1843. XXXII. 54.) mit der des *Dawalkurunda* von Marshall überein, und ohne Zweifel hatten Beide dieselbe Pflanze vor sich, und insofern hatte Marshall daher Recht, wenn er sagte, dass die Rinde des *Laurus Cassia*, von welcher Linné die Zimmtcassia abgeleitet hatte, keine der ihm beigelegten Eigenschaften besitze, dass die Blätter wie die Rinde des Stammes, wie der Zweige, von diesem Baume nicht aromatisch und zimmtartig, sondern bitter, und im Geruche und Geschmacke myrrhenähnlich seien. Bis hierher ist nach Wight alles klar, nun aber begann die Verwirrung. Linné fand später in Burmann's Thesaurus Zeylanicus die Abbildung einer Cinnamomum- oder Laurus-Art, welche Burmann als *Cinnamomum perpetuo florens* bezeichnet hatte, und bezog darauf den inländischen Namen *Dawalkurunda*, nicht weil diese Art so genannt wurde, sondern weil sie vom ächten Zimmt verschieden war, und er sie für eine wilde oder junge Pflanze hielt. Er fand ferner eine andere Abbildung, und zog sie auch als synonym hierher, die aber wegen ihrer aromatischen Rinde gelobt wird. Diese war die ächte Zimmtpflanze; Linné nannte aber dennoch diese 3 Arten zusammen *Laurus Cassia.*

Nun konnten freilich je kaum zwei Botaniker mehr übereinkommen, welche Art den Namen *Laurus Cassia* behalten solle, so wie auch keiner finden, welche die typische Pflanze für Linné war, und es wurden darüber vielerlei Vermuthungen ausgesprochen. Nach Wight ist *Dawalkurunda* Linné's eigene Pflanze und Typus der Art, ist *Laurus involucrata* Vahl und Link, welche Nees in Wallich's Werk *Tetradenia Zeylanica* nennt. Die zweite und dritte Art werden als Varietäten des wahren *Cinnamomum Zeylanicum* bestimmt, welchem aber Wight nicht beistimmt, da der Name *Cassia* allein für die Malabarische bleiben soll. Die Pflanze, welche Nees zuerst für *Laurus Cassia* nahm, und dann *Cinnamomum aromaticum*, in China und Cochinchina einheimisch, genannt hat, ist eine nahe aber verschiedene Art, und liefert die weisse Rinde, welche auf die europäischen Märkte unter dem Namen *Cassia* kommt. *Laurus Cassia* Linné, bloss auf Zeylon und Indien beschränkt, muss also ausgemerzt werden.

Die Cassia des Handels stammt also von der malabarischen Pflanze *Karua* Burmann, die *Cinnamomum iners* Nees zu sein scheint, und von *Cinnamomum*

Digitized by Google

aromaticum Nees. Doch muss, nach Wight, die Liste der diese Rinde liefernden Pflanzen fast auf alle Arten der Gattung ausgedehnt werden. Die von Wight untersuchten, an der malabarischen Küste gebrauchten zeigten 4 Arten, wovon die Rinde der alten Zweige als Cassia verführt wird. 3 oder 4 sind auf Zeylon, mit Ausschluss der ächten, zu finden, so dass wir aus Ostindien und Zeylon allein etwa 6 Arten haben, welche zu Cassia gebraucht werden. Dazu darf man noch zweierlei Art von *Cinnamomum* rechnen, welche in den östlichen Staaten von Asien und im östlichen Archipel wachsen, alle durch eine grosse Aehnlichkeit und vielleicht gemeinschaftliche Eigenschaften ausgezeichnet, so dass man keine individuelle Art als die Quelle der *Cassia lignea* des Handels angeben, und dass man mithin auf keine den specifischen Namen *Cassia* anwenden kann, da alle zimmtähnlichen Pflanzen, deren Rinde auf dem Markte als Zimmtcassie gelten kann, als *Cassia* genommen werden.

(Ueber das Vorkommen des Zimmtcassienbaumes vergl. Ritter im Archiv d. Pharm. 1836. VI. 306.)

Die Zimmtcassia, Zimmtsorte, sinesischer Zimmt (*Cinnamomum indicum s. sinense*) ist die innere Rinde der Aeste, und hat mit der ächten Zimmtrinde in Ansehung des Geruches und Geschmackes sehr viel Aehnlichkeit. Wir erhalten sie durch die Engländer in pfundschweren, ¾ Ellen langen, an beiden Enden und in der Mitte zusammengebundenen Bündchen. Sie ist mit in der Länge theils gerade durchlaufenden, theils gewundenen, hellfarbigen Adern bezeichnet, von ebenem blässeren Bruche, bald in halbliniendicke platte Röhren zusammengerollt, bald in stärkern, über 1 Linie dicken und 5—6 Linien breiten, platten Stücken. Sie behält ihren eigenthümlichen Geschmack und Geruch länger, lässt sich aber nicht zu einem so feinen Pulver als der ächte Zimmt bringen. Bei der Destillation liefert sie über doppelt so viel ätherisches Oel als der ächte Zimmt, welcher in einem bedeutend höhern Preise steht.

Diese Zimmtsorte wird bisweilen mit dem Mutterzimmt (*Cassia lignea*) verwechselt. Dieser kommt nach Hayne besonders von *Cinnamomum Tamula*, *Laurus Tamula* (Hayne XII. 26. Pl. med. Suppl. IV. 11.), und wohl auch von andern schwach aromatischen Zimmtbäumen her, sowie auch die *Folia Malabathri* oder *Folia Indi* von verschiedenen Arten herrühren. (Vergl. Buchn. Repert. 1841. XXVII. 212.) Die schmalblättrige Sorte derselben leitet Nees auch von *C. Tamula* ab, während die Blätter von *C. obtusifolium* Nees ab Esenb. (*C. nitidum.* Hayne XII. 22. Pl. med. Suppl. IV. 8, 9) ehemals als eine andere Sorte im Handel vorgekommen zu sein scheinen. Auch die Blätter von *C. zeylanicum* kommen unter diesem Namen vor. Die *Cassia lignea* nun besteht, wie die Zimmtsorte, aus röhrigen und platten, auf frischem Bruche glatten, nicht faserigen Stücken, die sich auch durch ihre dunklere Farbe, rauhere Oberfläche, ihren weit schwächern Geruch und Geschmack, und vorzüglich durch den vielen Schleim, den sie beim Kauen und Kochen mit Wasser geben, unterscheiden. Der Aufguss oder Absud des Pulvers mit kochendem Wasser erkaltet zur Gallerte. Bei der Destillation erhält man zwar ein milchiges Wasser, aber es soll sich davon kein Oel absondern lassen. Es kommen davon im Handel verschiedene Sorten vor, die sich durch ihre grössere und geringere Güte unterscheiden.

Nach einer von Bucholz (Taschenbuch 1814. S. 1) angestellten Analyse enthalten 1000 Th. der Zimmtcassia: ätherisches Oel 8; eigenthümliches Harz 40 besondern gummigen Extractivstoff 146; braungefärbten Rückstand tragantharti-ger Natur, und Holzfaser 643; Verlust, der wahrscheinlich in Feuchtigkeit (aber auch in ätherischem Oele, dessen Menge zu gering angesetzt wird) bestand, 163. S. = 1000.

Buchner (Repert. VI. S. 1) erhielt aus einer Zimmtcassia, die etwas blässer,

Digitized by Google

mehr gelb war, eine glatte Oberfläche, ebenern Bruch, grössere Feinheit der Röhren, und schärfern Geschmack als die gewöhnliche hatte, ein milchiges Zimmtwasser, aus dem sich kein Oel absetzte, das aber nach einigen Wochen eine weisse Substanz in glänzenden Nadeln absetzen liess, die zwar einen zimmtähnlichen Geruch und reizenden Geschmack hatte, aber bei genauerer Untersuchung sich als Benzoësäure (Zimmtsäure) zeigte, die ihren Geruch und Geschmack den anhängenden Oeltheilchen zu verdanken hatte. Auch das Wasser reagirte noch sauer.

Die Zimmtcassia wird in Pulverform zur Bereitung der pharmaceutischen Präparate gebraucht.

Es kommen auch noch sogenannte Zimmtblüthen, *Flores Cassiae*, im Handel vor. Diese wurden bald von *Laurus Cinnamomum*, bald von *L. Cassia* hergeleitet; die Gebrüder Nees v. Esenbeck halten es aber für wahrscheinlich, dass sie von *L. Malabathrum* kommen. Soviel lässt sich mit Gewissheit angeben, dass die sogenannten Zimmtblüthen die unreifen Früchte einer ostindischen, aber höchst wahrscheinlich nicht auf Zeylon vorkommenden Art von *Laurus* sind. Man hat dieselben für die unentwickelten, von dem Kelche eingeschlossenen Blüthenknospen, den Kreidnelken ähnlich, gehalten, aber man findet im Innern des Kelches die kleine, mehr oder weniger entwickelte Frucht.

Die Zimmtblüthen, wie sie im Handel zu uns kommen, sind von braunrother oder dunkelbrauner Farbe und bestehen aus einem mehr oder weniger geöffneten oder kugelrunden, gerunzelten, festen Kelche, welcher sich allmählig bis zum Blumenstiele, der gewöhnlich noch gegenwärtig ist, verschmälert und in seinem Innern die kleine Frucht, welche bitterlich, kugelrund, oben gelbröthlich und glatt, unten braun und runzlig ist, enthält. Geruch und Geschmack sind der Zimmtcassia ähnlich, doch ist der letztere minder zusammenziehend.

Ihr Pulver ist etwas dunkler als das des ächten Zimmts und selbst der Zimmtcassia. Man vermischt sie mit solchen, von welchen das ätherische Oel schon abdestillirt ist, die zwar in Farbe und Gestalt den ächten gleichkommen, aber fast ohne allen Geruch und Geschmack sind.

Mit Wasser destillirt geben sie ein milchiges, stark zimmtartig riechendes und schmeckendes Wasser, und ein Oel, welches die grösste Aehnlichkeit mit dem Zimmtcassienöle hat. Der wässrige Aufguss ist gelblichroth, vom Zimmtgeruche und einem süsslich aromatischen Geschmacke ohne alles Herbe. Die geistige Tinctur ist dunkel braunroth, von scharfem, etwas herbem Geschmacke und hat den eigenthümlichen Zimmtgeruch.

Die Zimmtblüthen wurden sonst wegen ihres grössern Oelgehaltes bisweilen zur Bereitung des Zimmtwassers gebraucht, welches dann einen schärfern Geschmack hat.

Th. Martius giebt als Ursache der jetzt im Handel vorkommenden schlechten Zimmtblüthen an, dass eine Sorte aus England gebracht werde, die nicht etwa blos des ätherischen Oeles durch Destillation beraubt, sondern die gar keine Zimmtblüthen, vielmehr höchst wahrscheinlich die noch geschlossenen Kelche einer *Myrtus* sind, daher ihr Geruch unbedeutend pimentartig und der Geschmack schwach kubebenartig bitterlich ist. Sie sind nicht so runzlich wie die ächten.

Digitized by Google

* Cassia Fistula. *Röhrige Cassia.*

(Bactyrilobium Fistula Willd.)

Ein in Ostindien einheimischer, in Westindien häufig angebauter Baum.

Sehr lange walzenrunde Hülsen, mit Querscheidewänden, und zwischen den Scheidewänden ein schwärzliches Mark.

Bactyrilobium Fistula Willd. *Röhrenfrüchtige Cassie.*
Synon. Cassia Fistula Linn. Cathartocarpus Fistula Pers.
Abbild. Plenck 327. Hayne IX. 39. Pl. med. 344. G. u. v. Schl. 125.
Syst. sexual. Cl. X. Ord. 1. Decandria Monogynia.
Ord. natural. Leguminosae. Tribus: Cassieae DeC.

Ein 20—30 Fuss hoher Baum, der in Ostindien und Aegypten häufig wächst, in Westindien cultivirt wird, einen aufrechten Stamm mit aschgrauer Rinde bekleidet und eine vielästige Krone hat. Die 4—6jochig paarig-gefiederten, aus eirunden oder länglichen, zugespitzten, ganzrandigen Blättchen bestehenden Blätter stehen abwechselnd und haben am Grunde des gemeinsamen Blattstiels zwei linienförmige, spitze, abfallende Afterblätter. Die gelben Blumen mit 5 nicht ganz gleichen Blumenblättern, mit 10 ungleichen, fruchtbaren, freien Staubfäden, stehen in fusslangen Trauben, die aus den Winkeln der obern Blätter herabhängen Die Frucht ist eine 1—1½ Fuss lange, ½—¾ Zoll dicke, walzenrunde, dunkel schwarzbraune, glatte, holzig harte Hülse, die nicht aufspringt, deren Naht aber durch zwei etwas erhabene Längsstreifen angedeutet ist. In den durch querlaufende Scheidewände gebildeten Fächern hängen die gelb- oder röthlichbraunen zusammengedrückten Samen, mit dem scharfen Rande gegen die Wand der Hülse gerichtet, von einem im frischen Zustande röthlichen, nachher schwärzlichen Musse umgeben.

Die aus Ostindien kommende Röhrencassie, die länger und dicker ist als die aus Westindien, sich länger hält, auch ein viel süsseres Mark enthält, ist vorzuziehen. In diesem gelind abführenden Marke liegen die schwachen arzneilichen Kräfte der Röhrencassie. Vauquelin fand in demselben: parenchymatöse Materie; Gluten, Pflanzengallerte, in heissem Wasser auflöslich und beim Erkalten zu einer zitternden Masse gerinnend; Extractivstoff; Gummi; Zucker.

Durch Kochen mit Wasser, Durchschlagen und Eindicken wurde das sonst gebräuchliche Cassienmark, *Pulpa Cassiae*, bereitet, welches leicht schimmelt.

Castoreum. *Bibergeil.*

(Castor Fiber L. Mammalia Glirina.)

Bälge (bisweilen zwei verbunden) bis 3 Zoll lang, zusammengedrückt, 2 Zoll breit, anderthalb Zoll dick, aussen durch das Austrocknen im Rauche mehr oder weniger braunschwärzlich, nicht behaart, mit einer äussersten dünnen Haut, welche eine Lage Muskeln bedeckt, mit einer zweiten sehr dicken, festen Haut, und mit einer dritten dünnen festen, welche auf verschiedene Weisen die mit dem Bibergeil selbst angefüllte Höhlung durchsetzt. Dieses stellt eine dichte Masse dar, frisch

Digitized by Google

gelblichbraun, ein wenig fettig, trocken braun, zerreiblich, von einem bitterlichen, etwas scharfen Geschmacke, eigenthümlichem strengen Geruche, in höchst rectificirtem Weingeiste auflöslich. Die Bälge werden vorzüglich aus Russland und Polen angebracht.

Castoreum Canadense. *Canadisches Bibergeil. Englisches Bibergeil.* (Castor Fiber L. Mammalia Glirina.)

Bälge von einer ähnlichen Structur wie die der aus Russland und Polen angebrachten, aber kleiner, nur 2 Zoll lang und 8 bis 10 Linien dick, eine dem oben beschriebenen Bibergeil ähnliche Masse enthaltend, die aber härter, auf dem Bruche glänzend und von schwächerem Geruche ist. Man hüte sich, dass sie nicht verwechselt werden mit künstlich gemachten Bälgen, die aus einer harzigen, in Häute eingewickelten Masse verfertigt sind.

Dierbach hat Beiträge zur Geschichte des Bibergeils (Brandes' Archiv XXI. 1. S. 29) gegeben; nach diesen gehört das Bibergeil zu den frühesten Medicamenten. Schon Herodot spricht von dem Bibergeil, und Hippokrates bediente sich öfters desselben.

Castor Fiber Linn. *Gemeiner Biber.*

Abbild. Brandt und Ratzeburg Darstell. und Beschreib. Heft I. Taf. 3.

Der Biber gehört zur Classe der Säugethiere (*Mammalia*), zur Ordnung der Nager (*Glires*) und zur Familie der Biberähnlichen (*Castorina*).

Der Biber war sonst weiter südlich verbreitet, jetzt lebt er nur noch auf der westlichen Seite der nördlichen Halbkugel, innerhalb 33—65°, und auf der östlichen zwischen 36 — 67°. Aber auch in diesen Grenzen wird er mit der wachsenden Cultur immer mehr zurückgedrängt. Er bewohnt mit mehreren gemeinschaftlich die öden Gegenden Sibiriens und Canada's, und zeigt nach diesem verschiedenen Aufenthaltsorte einige Verschiedenheiten, so dass man, jedoch ohne hinreichenden Grund, den in Amerika vorkommenden Biber als eine besondere Art mit dem Namen *Castor americanus* bezeichnet hat. Man trifft auch in Russland, Polen, Deutschland und Frankreich Biber an, sie haben aber in diesen Ländern keinen festen Aufenthalt, leben einsam und äussern jene gepriesene Kunstfertigkeit nicht, welche sie ohne Zweifel bei einem ruhigern Leben eben so gut entwickeln könnten, wie im Norden von Asien und Amerika. Dort leben die Biber den Sommer über einsam in Höhlen, welche sie sich in der Nähe der Flüsse in die Erde graben. Gegen den Winter versammeln sie sich aber in Haufen von 2—300 und suchen sich einen schicklichen Platz aus, um daselbst ihren gemeinschaftlichen Wohnsitz aufzuschlagen. Dieses geschieht immer gegen das Ufer hin in einem See oder Flusse, welcher so tief ist, dass er nicht bis auf den Grund zufriert. Wenn es ein ruhiges stehendes Wasser ist, so errichten sie ohne Weiteres ihre Wohnungen an dem Ufer; wenn es hingegen ein fliessendes Wasser ist, welches zuweilen anschwillt, so führen sie vor allen Dingen querdurch einen starken Damm aus Baumstämmen, Zweigen, Steinen und gekneteter Erde auf, welches alles mit einem festen Ueberzuge überworfen wird. Dieser Damm steht immer senkrecht gegen den Lauf des Flusses und hat gegen die Strömung eine starke Böschung, so dass derselbe

Digitized by Google

oben höchstens 2 Fuss im Querdurchmesser hat, auf dem Grunde aber 10—12 Fuss dick ist, wodurch er eine grosse Festigkeit erhält. Sobald der Damm fertig ist, bauen die Biber ihre Wohnungen darauf, welche aus den nämlichen Materialien bestehen und mehrere Stockwerke enthalten, die gross genug sind, um 8—10 von ihnen aufzunehmen. Alle diese Arbeiten werden blos des Nachts vorgenommen und gehen mit erstaunenswürdiger Schnelligkeit vor sich, und doch haben die Biber keine andern Werkzeuge, als ihre Zähne, ihre Nägel und ihren Schwanz. Wenn sie ihre Hütten vollendet haben, so tragen sie einen Vorrath von Rinden für den Winter ein und verschliessen sich in denselben.

Die grössten Biber messen von der Schnauze bis zur Spitze des Schwanzes 3—4 Fuss in der Länge und gegen die Brust 12—15 Zoll in der Breite. Der Kopf ist gleichsam viereckig, die Schnauze verlängert; in jeder Kinnlade sitzen 10 sehr lange und scharfe, scheerenförmig gestellte Zähne, nämlich nach vorn 2 Schneidezähne und auf jeder Seite 4 Backenzähne. Die Haut ist mit zweierlei Haaren besetzt, zuerst mit grauen, kurzen, sehr feinen und dicht stehenden, dann mit braunen, längern, festern und dünner stehenden, welche bestimmt sind, die erstern vor Koth und Schmuz zu schützen. An den Vorderfüssen sind die Zehen kurz, frei und mit starken Nägeln versehen; an den Hinterfüssen sind sie zwar diesen ähnlich, aber viel länger und durch eine Schwimmhaut verbunden. Der Schwanz ist platt, eiförmig und schuppig, wie bei einem Fische. Dieser Schwanz dient dem Thiere zum Steuerruder beim Schwimmen, und zur Kelle, um die Erde zu kneten, welche es zum Bau seiner Wohnung braucht. Die Oeffnung für den Mastdarm, die Zeugungstheile und die Drüsen, welche das Bibergeil absondern, ist gemeinschaftlich.

Die Biberjagd geschieht gewöhnlich im Winter, wo sie den dicksten und schönsten Pelz haben. Wenn sie die Ankunft der Jäger hören, so flüchten sie sich unter das Wasser. Weil sie aber Luft schöpfen müssen, so sind sie gezwungen, an den Stellen über das Wasser zu kommen, wo man geflissentlich Löcher in das Eis gehauen hat, und hier werden sie alsdann gefangen. Ihr Fell wird zu Pelzen und hauptsächlich zur Verfertigung von Hüten sehr geschätzt. Das Bibergeil befindet sich sowohl bei dem männlichen als weiblichen Biber in zwei besondern, am Bauche auf beiden Seiten zwischen dem After und den Geschlechtstheilen sitzenden Beuteln, deren jeder noch mit einem untern, kleinern, das Bibergeilfett (*Axungia Castorei*) enthaltenden Nebenbeutel versehen ist. Bei dem lebenden Biber ist das Bibergeil weich, schmierig und doch nicht flüssig, von der Consistenz einer Salbe, klebt an den Fingern an, hat aber nichts eigentlich Fettiges an sich, im Handel erscheint es aber trocken. Die Beutel hängen noch, gleich einem Quersacke, zusammen, und der eine ist beständig grösser als der andere.

Man unterscheidet im Handel zwei Sorten des Bibergeils.

1) Das sibirische oder moskowitische (*Castoreum sibiricum s. moscowiticum*), mit welchem auch das preussische, polnische und deutsche übereinkommt. (Buchner erhielt Bibergeil von Bibern, die in Baiern, und Stoltze von Bibern, die an der Elbe gefangen waren, welches dem besten russischen Bibergeil nicht nachstand, und ebenso hat ein im Jahre 1830 in der Nogat, am Ausflusse ins Frische Haff unweit Elbing in Westpreussen, erlegter Biber — ein jetzt sehr seltener Fall — Bibergeil von dem penetrantesten Geruche gegeben.) Wir erhalten es in einigermassen kegelförmigen, an dem einen Ende stumpf rundlichen, gewöhnlich etwas plattgedrückten, 3—3½ Zoll langen, in ihrer grössten Breite 1—1½ Zoll breiten und höchstens ¾ Zoll dicken, getrockneten, dunkelbraunen, etwas höckrigen, 3, 4 bis 5 Unzen schweren Beuteln, die auswendig mit einer dicken, starken, festen, glatten, häutigen Substanz, die sich

Digitized by Google

leicht in verschiedene Blätter zertheilen lässt, umgeben sind, und als eine pharmakognostische Merkwürdigkeit berichtet Buchner (Repertor. XXXII. S. 89) von einem Castoreum-Beutelpaare, welches in halbgetrocknetem Zustande 31 Unzen wog; jeder Beutel hatte im Längendurchmesser 5 Zoll und im Breitendurchmesser 3½ Zoll. Dasselbe stammte von einem an der Donau in Baiern erlegten Biber. Wird ein solcher Beutel durchgeschnitten, so besteht derselbe im Innern aus einem dichten, von in Windungen sich schlängelnden, ziemlich dicken Blättchen zusammengesetzten Zellgewebe, in welchem die eigentliche Substanz des Bibergeils eingeschlossen und damit verwachsen ist. Diese Masse füllt den Beutel zwar aus, doch so, dass in der Mitte gewöhnlich eine Höhlung sich befindet, durch welche der innere Zusammenhang der Masse aufgehoben ist. Diese Höhlung wird als ein sicheres Kennzeichen der Aechtheit angegeben, sie scheint jedoch nur zufällig zu sein und davon abzuhängen, dass, wenn das noch sehr weiche Bigergeil schnell ausgetrocknet wird, die Masse an den Seiten sich sehr zusammenzieht und in der Mitte eine Höhlung erzeugt, die in jedem Beutel hinsichts der Grösse, Weite, des Umkreises und der Oberfläche sich verschieden zeigt.

Die eigentliche Substanz des Bibergeils, von dem dicken, häutigen Zellgewebe, womit sie durchflochten ist, abgesondert, ist dunkelbraun, trocken, doch nicht dürr, ohne Glanz, fest und bröcklich, leicht zerreiblich, von einem sehr starken, Gesunden meistens unangenehmen, Nervenschwachen dagegen angenehmen eigenthümlichen Geruche und bitterlichen, etwas beissenden, aromatischen, im Munde anhaltenden Geschmacke. Die zwei Beutel, in welchen sich die Substanz befindet, sind an ihrem dünnern Ende mit einander verwachsen, und gewöhnlich sind noch Spuren der kleinern Beutel, in welchen sich das Bibergeilfett findet, vorhanden. Dies ist die vorzüglichste Sorte; sie ist indessen jetzt sehr selten geworden, indem dieses Bibergeil aus Sibirien nur noch in sehr kleinen Partien und aus Polen in einzelnen Beuteln angebracht wird. Dagegen kommt jetzt Bucharisches Bibergeil im Handel vor, welches, wenn es gut ist, dem Sibirischen nicht gerade an Güte nachsteht; sein Geruch kommt in den vor mir liegenden Beuteln dem des Sibirischen wenigstens sehr nahe. Die Beutel sind meistens grösser, nach Gauger bisweilen 12 bis 18 Unzen schwer, haben eine dickere Haut und sind noch mit den ansitzenden Fettbeuteln versehen. Dieses Castoreum ist nicht geräuchert, sondern eingesalzen, daher haben die Beutel äusserlich eine hellere Farbe als die Sibirischen, die immer geräuchert vorkommen und daher aussen braunschwarz sind. Gauger führt auch noch Armenisches Castoreum an. Dasselbe kommt aus Grusien und andern kaukasischen Provinzen und wird nur deswegen Armenisches genannt, weil es von tiflis'schen Armeniern aufgekauft und zu Markte gebracht wird. Die Beutel sind flacher, nicht länglich, sie bilden gewöhnlich ein Viereck mit stark abgestumpften Ecken, haben eine dickere Haut als das Sibirische und sind auch heller von Farbe. Auch der Inhalt dieser Beutel ist heller und von weniger durchdringendem Geruche. Die Armenier pflegen die Beutel, um ihr Gewicht zu vergrössern, mit Salzwasser zu tränken, auch wohl Stücke von Kochsalz in die Beutel hineinzubringen, daher die Beutel oft mit einem starken Anfluge von Salzkrystallen bedeckt sind. Neben grossen und kleinen, von Inhalt strotzenden Beuteln hat Gauger auch solche gesehen, die fast gar keinen Inhalt hatten und daher flach gedrückt waren, auch einige kleine ganz leer. Das Armenische Castoreum steht auch niedriger im Preise als das Sibirische.

Das ächte Sibirische Castoreum ist seines sehr hohen Preises wegen absichtlichen Verfälschungen unterworfen, welche grosse Vorsicht beim Einkaufe nöthig machen. Eine grobe Verfälschung besteht darin, dass in die ächten

Digitized by Google

Beutel fremdartige Massen, wie Canadisches Bibergeil mit etwas Bolus, um ihm ein ähnlicheres Aussehen zu geben, vermischt, hineingebracht werden, was sich meistens beim Hineinsehen in die durch einen Spatel erweiterte Oeffnung des Beutels wahrnehmen lässt, wobei sich die Zellen des Gewebes zerstört zeigen, und welche beim Durchschneiden des Beutels gewöhnlich dann herausfallen. Täuschender war das Kunstproduct, welches vor etwa 10 Jahren durch Reisende eines Magdeburger Handlungshauses ausgeboten wurde. Es waren Beutel von 2 bis 3 Unzen, die äusseren Häute dünner als beim Sibirischen, die Form zwar eiförmig, doch mehr lang, der Geruch bedeutend schwächer; sie zeigten viel Elasticität, so dass, wenn man mit dem Finger darauf drückte, die Grube gleich wieder verschwand. Die Waare war canadisches Bibergeil, von dem man die besten Beutel auswählte, deren oberes schmales Ende man wegschnitt, und nur Masse von canadischem oder auch wohl mit etwas sibirischem Bibergeil hineinpresste, worauf oben zugebunden, die Eiform gegeben und mit Tinctur von sibirischem Bibergeil getränkt wurde. Auch kamen wohl so durchtränkte unveränderte Beutel des canadischen Bibergeils vor. Beim Durchschneiden der Beutel war der Betrug deutlich erkennbar.

2) Eine geringere Sorte ist das englische oder canadische Bibergeil (*Castoreum anglicum s. canadense*). Die Beutel sind kleiner, schmäler, mehr länglich, birnförmig, sich allmählig verschmälernd, eingeschrumpft, mehr schwarz; die äussere Haut ist dünner, loser und lässt sich nicht in Blätter zertheilen. Im Innern findet man eine viel grössere Menge von Zellgewebe, das aus feinern und durchsichtigen Häutchen besteht. Die innere Masse ist heller von Farbe, mehr orangegelb, auch wohl mehr talgartig, doch auch bisweilen dürr und trocken. Die Höhlung in der Mitte fehlt. Der Geruch ist mehr widrig, doch gleichfalls sehr stark, etwas ammoniakalisch, der Geschmack ähnlich.

Diese Sorte Bibergeil bietet aber sehr oft grosse Verschiedenheiten dar, so dass es früher fast allgemein für ein Kunstproduct galt, und z. B. Thiemann (Berl. Jahrb. 1796. S. 54) behauptete, dass alles im Handel und in Apotheken vorkommende englische Bibergeil, selbst wenn es aus der Quelle bezogen würde, eine trügliche nachgemachte Waare sei. Diese Behauptung ist, besonders in neuern Zeiten, von vielen Seiten bestritten und widerlegt worden; so hat Pfaff (Syst. d. Mat. med. IV. S. 384. und VII. S. 279) ächtes canadisches Bibergeil unter den Händen gehabt und untersucht, was auch ich bestätigen kann. Buchner (Repert. XII. S. 460) bemerkt, dass ihm neben nachgekünsteltem auch ächtes vorgekommen sei, und aus einer Nachricht, von Herrn Jobst (Buchn. Repert. XVII. S. 52) mitgetheilt, geht hervor, dass gewiss nicht alles englische Bibergeil als Kunstproduct zu betrachten sei, wenn gleich die grosse Verschiedenheit der Beutel, hinsichts der Grösse und der darin enthaltenen Masse, die bald gelbbräunlich, bald rothbraun, bald schwärzlich, ja bisweilen in zwei zusammenhängenden Beuteln nicht einerlei ist u. s. w., dafür zu sprechen scheint. Herr Jobst hat in London selbst die Ueberzeugung gewonnen, dass sämmtliches canadisches Bibergeil, als ein ausschliessliches Eigenthum der Hudsonsbai-Compagnie, von ihr wieder unverfälscht in den Handel gebracht werde. Nach seiner Meinung wird der grosse Unterschied zwischen den beiden Arten Bibergeil begründet durch Klima, Nahrungsmittel, Naturbeschaffenheit, Gesundheitszustand der canadischen Biber, und durch die Zeit, in welcher die Thiere erlegt werden.

Buchner (Repert. XVII. S. 37) erhielt einmal Beutel von canadischem Bibergeil, welche grösstentheils (durch Krankheit des Thieres entstanden) Concremente aus kohlensaurer und phosphorsaurer Kalkerde mit wenig thierischem Stoffe waren. Buchner (ebend. XXIV. 2. S. 293) glaubt durch Versuche (ebend. XVII.

Digitized by Google

S. 37. u. XXIV. S. 407) hinreichend bewiesen zu haben, dass das Castoreum von verschiedenen Bibern in seiner Mischung sehr ungleich sein könne, dass z. B. der in allen Sorten vorhandene kohlensaure und phosphorsaure Kalk manchmal, und wahrscheinlich in Folge einer Krankheit des Thieres, überwiegend wird und so die Beutel in Gestalt steiniger Concremente ausfüllt, oder dass dieser erdige Gehalt sammt den membranösen Theilen bisweilen beinahe zum Verschwinden kommt, während der harzartige Bestandtheil das Uebergewicht erlangt, oder auch, dass selbst in einem zusammenhängenden Beutelpaare manchmal eine auffallende Ungleichheit zwischen dem Inhalte beider Beutel angetroffen werden kann. Von solchen merkwürdigen Abweichungen führt nun Buchner einige Beispiele an, indem er verschiedene fremdartige Substanzen, als Wurzel- und Holzfasern, Haare und Sand, im canadischen Bibergeil fand, was nicht für absichtliche Verfälschung gehalten werden konnte.

Auch Martius (ebend. S. 78) erklärt sich dahin, dass es ächtes canadisches Bibergeil gebe. Trautwein (ebend. S. 404) besitzt zwei noch ursprünglich verbundene Geilen canadischer Waare, wovon die eine auf ihrer Bruchfläche nach jeder Richtung hin mit Häuten durchzogen, die andere aber durchaus glatt, mit einer harzartig glänzenden Masse von der Consistenz eines dicken Terpenthins angefüllt und nicht durchwachsen ist. Auch Buchner beschreibt die beiden ihm von Trautwein zugesandten Geilen. Die eine enthielt zwischen weissem Zellgewebe eine orangengelbe, trockne, glanzlose Masse, welche Jedermann als ächtes canadisches Castoreum erkannte, die andere war mit der erwähnten harzartig glänzenden Masse angefüllt, oben aber, wo der Beutel schmäler zugeht, zeigte sich wieder einiges weisses Zellgewebe in der Masse. Diese bedeutenden bei dem canadischen Bibergeil vorkommenden Verschiedenheiten bestätigt auch Schindler (Pharm. Centralbl. 1835. S. 37), ohne dieselben einer Verfälschung zuzuschreiben, und bringt dieses Bibergeil in 4 Abtheilungen, auf das überwiegende oder verminderte Zellgewebe gegründet, in welchem letzteren Falle Häute und Zellgewebe bedeutend stärker werden und das letztere am Ende ganz verschwindet, oder kaum eine Linie in die Masse hineinreicht, diese selbst aber, bei den ersteren Abtheilungen von mehr erdigem Ansehen, hier mehr harzartig, orangebraun oder dunkelbraun wird.

Buchner spricht nun seine Meinung dahin aus, dass das meiste, wo nicht alles canadische Castoreum ächt und ungekünstelt sei, und zieht mit Rücksicht auf seine chemischen Untersuchungen nachstehende Folgerungen: 1) dass das Castoreum sehr verschieden an Consistenz, Farbe, Glanz, spec. Gewichte, Geruche und Geschmacke, physiologischer Entwickelung und chemischer Mischung vorkommen und dessenungeachtet ganz ächt und natürlich sein kann. 2) Dass die Verschiedenheiten unstreitig von verschiedenen äussern Einflüssen, unter welchen das Thier lebt, vom Alter und Klima, von der Nahrung, von der Jahreszeit, in welcher der Biber erlegt wird u. s. w., dann noch ganz vorzüglich von der Art und Weise, wie und wie lange die Beutel getrocknet und aufbewahrt werden, herrühren. 3) Dass sehr schlechtes und medicinisch unbrauchbares Castoreum im Handel vorkommen kann, ohne dass es durch Menschenhände verfälscht oder nachgekünstelt sei.

Noch führt Buchner einige Beispiele an von inländischem Castoreum, von an der Isar gefangenen Bibern, welches in der Masse dicht wie eine geschmolzene Harzmasse mit einzelnen kleinen Höhlungen, leicht zerreiblich, röthlich und gelblich braun, harzartig glänzend und gröblich zerstossen dem Körnerlack täuschend ähnlich ist, übrigens aber einen sehr starken Bibergeilgeruch und Geschmack besitzt.

Das Aufbrausen mit Salzsäure, welches Brandes als ein charakteristisches

Digitized by Google

Kennzeichen des ächten erklärte, kann nach BUCHNER nicht dafür gelten, da ein sonst sehr schlechtes Castoreum stark mit Salzsäure brausen könne, ein anderes gutes dagegen nicht. Aus dem einen Beutel von TRAUTWEIN brauste das Bibergeil stark, dasjenige aus dem andern grössern Beutel entwickelte nur wenige Gasbläschen. Die Güte des Castoreums könne nur nach der Auflöslichkeit in Alkohol und nach der Stärke an Geruch und Geschmack beurtheilt werden.

BATKA (BRAND. Archiv XII. S. 274; XX. S. 414), das meiste canadische Bibergeil für Kunstproduct erklärend, überzeugte sich selbst an frisch ausgeschnittenen Beuteln von der Ausführbarkeit solcher Verfälschungen, wogegen BRANDES (ebend. XVI. S. 2 u. 3) den bei weitem grössten Theil des canadischen Bibergeils für unverfälscht erklärt.

Es kann demnach, abgesehen von den möglicherweise vorkommenden Verfälschungen, gewiss nicht bestritten werden, dass es ächtes canadisches Bibergeil giebt, dessen Eigenschaften von denen des sibirischen Bibergeils so sehr bedeutend abweichen, und die Annahme, dass die Verschiedenheit der beiden Sorten hauptsächlich durch die Verschiedenheit der Nahrungsmittel der Thiere bedingt sei, wird durch anderweitige Erfahrungen sehr wahrscheinlich gemacht. Wenn nämlich, wie wir anzunehmen Grund haben, die grasfressenden Thiere die Materialien zu ihrer Ernährung nicht sowohl bereiten, als vielmehr schon fertig zubereitet in den Vegetabilien empfangen, so werden diese Thiere die flüchtigen Oele, die Harze, die färbenden Substanzen, die ihnen unnütz oder schädlich sind, aus der Circulation zu bringen und auszusondern suchen, oder sie auch in einigen Theilen des Körpers oder in dazu bestimmten Organen ablagern. Beispiele der ersteren Ablagerung sind die Bezoare, von der zweiten das Bibergeil und der Moschus. Das amerikanische Bibergeil ist von mehr harziger Beschaffenheit und einem Geruche, der etwas Aehnlichkeit hat mit dem von mehreren Fichtenarten, und besonders von der Lerchenfichte, welcher derselbe ist wie von der Rothtanne. Diese ist aber im ganzen nördlichen Amerika ungemein häufig und die harzreiche Rinde derselben ist nothwendiger Weise eins der Nahrungsmittel für den Biber Canada's. Es hat also nichts Auffallendes, dass man das aromatische Princip und das Harz in der von diesem Biber abgesonderten Masse wiederfindet. Das sibirische Bibergeil dagegen hat einen an Juchtenleder erinnernden Geruch, der kein anderer ist als der Geruch von dem Oele, welches man aus der Birkenrinde durch Hitze erhält, und dieser Baum ist es, welcher sich im alten Continente bis in den hohen Norden erhebt; von Norwegen bis nach Kamtschatka. Ferner ist wohl zu beachten, dass kohlensaurer Kalk einer der Bestandtheile der Birkenrinde ist, und dass dieses Salz, welches sich im canadischen Bibergeil nicht findet, den vierten oder selbst den dritten Theil im sibirischen Bibergeil ausmacht. Die Verschiedenheit der beiden Secretionen ist also bedingt durch diejenige der Rinden, welche den Thieren zur Nahrung dienen.

Die beiden Sorten Bibergeil stehen in einem sehr verschiedenen Preise, der des canadischen verhält sich zu dem des sibirischen jetzt wie 4 zu 27, und es ist daher sehr wichtig, dieselben an ihren äusseren Eigenschaften mit Sicherheit erkennen zu können. Indessen ist der physische Unterschied beider Sorten so bedeutend, dass es Jedem, der beide Sorten öfter gesehen hat, leicht sein wird, mit Bestimmtheit anzugeben, ob er canadisches oder moskowitisches Bibergeil vor sich habe, da schon der kräftige, um Vieles stärkere Geruch und Geschmack beinahe allein hinreichend ist, das moskowitische Castoreum zu erkennen, welches sich überdem durch die bedeutend auffallende Form der Beutel und durch die Beschaffenheit der innern, mit Häutchen durchwebten Masse, welche bröcklich und glanzlos, bei dem canadischen dagegen oft mehr

Digitized by Google

harzartig und glänzend ist, unterscheidet. Das von KOHLI (Taschenb. 1824. S. 192 und BRAND, Arch. II. S. 113) angegebene Unterscheidungszeichen, dass der in dem geistigen Auszuge durch Wasser erzeugte Niederschlag beim canadischen Bibergeil mehr Zusammenhang und ein gelblicheres Ansehen habe, und dass zugesetztes Ammoniak diesen Niederschlag noch vermehre, wogegen der Niederschlag von russischem Bibergeil weiss bleibe und in einem Ueberschusse von Ammoniak sich vollkommen wieder auflöse, bewährt sich nicht als brauchbar, denn es kommt hier nicht allein auf die Beschaffenheit des Bibergeils, sondern auch auf die quantitativen Verhältnisse zwischen Tinctur, Wasser und Ammoniak sehr vieles an. Auch der Unterschied in der Farbe der Tincturen rührt von den früher angeführten Ursachen, aber auch von der Methode des Trocknens her.

Das Bibergeil hält sich ziemlich unverändert an der Luft, ohne zu zerfallen oder Feuchtigkeit anzuziehen, nur verriecht es immer mehr. Wird es einer allmählig zunehmenden Wärme ausgesetzt, so kommt es nicht wie ein Harz in Fluss, es bläht sich auch nicht auf wie ein Gummi, sondern es verbreitet anfangs stärker den Bibergeilgeruch und später einen dicken Rauch, welcher einen stechend empyreumatischen Geruch hat, der mit dem Rauche thierischer häutiger Theile übereinkommt; es erweicht sich dabei, zuletzt bleibt eine halbglänzende, feste, schwarze Kohle zurück. Mit Wasser zusammengerieben vermischt es sich einigermassen mit demselben, indem es ihm seinen Geruch und Farbe mittheilt, in der Ruhe fällt aber der grösste Theil der Substanz zu Boden. Auch in Weingeist löst es sich nicht vollständig auf. Mit Mineralsäuren braust es auf, löst sich aber auch darin nicht auf.

THIEMANN (s. a. O.) erhielt durch Destillation mit Wasser ein gewürzhaftes, nach Bibergeil riechendes Wasser, wogegen der über Bibergeil abgezogene Weingeist einen unangenehmen, nichts weniger als nach Bibergeil riechenden Geist lieferte, welcher keine Spur von ätherisch-öligen Theilen zeigte. Wasser zog 10 Procent Leim (aus dem Zellgewebe) mit einer Spur von freiem Laugensalze, der Weingeist 25 Proc. harzigen Stoff und etwas Leim aus.

Vollständiger ist die Analyse von BOHN (TROMMSD. Journ. XVII. 2. S. 168).

1) Der eigentlich wirksame Bestandtheil des Bibergeils, namentlich des russischen, ist ein ätherisches Oel. Durch blosses Verdunsten an der Luft verliert das Bibergeil neben seinem Geruche beinahe $\frac{1}{8}$ seines Gewichtes, ein Verlust, der jedoch nicht blos dem erstern zuzuschreiben ist. Durch eine erste Destillation von 1000 Gran Wasser über 100 Gran des besten Bibergeils erhielt BOHN ein etwas trübes (PFAFF ein bestimmt milchiges) Wasser, von dem starken Geruche des Bibergeils und einem bittern, etwas scharfen Geschmacke. Auf demselben erschien von Zeit zu Zeit ein klarer Tropfen Oel. Eine neue Quantität Wasser über dasselbe Bibergeil abgezogen, war schon heller und schwächer von Geruch und Geschmack. Bei der Cohobation des ersten Wassers über neue 100 Gran frischen Bibergeils wurde eine grössere Menge ätherisches Oel erhalten. Das Dasein des Oels in dem abgezogenen Wasser gab sich auch deutlich dadurch zu erkennen, dass Chlor den Geruch desselben zerstörte und sich nach einiger Zeit ein weisser, sehr dünner, aber häufiger Niederschlag von harziger Natur an den Wänden der Gefässe anlegte. Zugleich fand sich in dem abgezogenen Wasser eine Spur von Ammoniak.

Das ätherische Oel selbst ist weisslichgelb, es schwimmt auf dem Wasser, hat eine sehr fette Beschaffenheit, so dass es wie Baumöl an den Fingern hängen bleibt, einen starken, durchdringenden Geruch, doch ohne ein Zimmer so zu erfüllen, wie das Bibergeil selbst, und einen scharfen, bittern, ausdauernden

Digitized by Google

Geschmack. Destillirtes Wasser löst es zum Theil auf, Alkohol leicht und vollständig.

2) Bibergeil wiederholt mit kaltem Wasser gerieben, theilte demselben seinen ganzen Geruch und Geschmack mit. Der wässrige Auszug zeigte gleichfalls durch die Probe mit Chlor seinen Gehalt an ätherischem Oele. 100 Gran hatten 34 verloren. Da das Wasser überdestillirt wurde, blieb nur ein geringer Antheil von Harz und Fettwachs zurück. Bei diesem Reiben des Bibergeils mit Wasser theilt sich dasselbe in zwei Pulver: *a*) in ein feines, sehr leichtes, darin vertheiltes, das sich langsam mit braungelber Farbe absetzt, und *b*) in ein mehr dunkelbraunes und schweres Pulver, das schnell zu Boden sinkt. Jenes beträgt von 100 Gran 50, dieses nur 16.

3) Das Pulver *a*) war fast ganz geruch- und geschmacklos. Vermittelst der Hitze wurde alles Lösliche durch Alkohol ausgezogen, der eine dunkelrothe Tinctur damit gab. Beim Erkalten setzte sich eine Menge glänzender und sehr leichter Schuppen von heller Farbe ab, die einen dicken Bodensatz bildeten, der sich bei der Wärme in Alkohol wieder auflöste, in ätzenden Alkalien vollkommen auflöslich war, sich nicht zu einem spröden Harze eintrocknen liess, sondern mehr eine fettwachsartige Consistenz behielt und sich in jeder Hinsicht wie Fettwachs verhielt. In Pfaff's Versuchen sonderte sich dieser Bestandtheil beim Erkalten der Alkohollösung, theils in Körnern, theils als ein sehr lockerer Bodensatz mit grauer Farbe ab; er findet sich auch in den Standgläsern guter Bibergeiltinctur und ist ein empirisches Kennzeichen für ihre Aechtheit. Nach dem Abziehen des Alkohols blieb nur noch eine extractförmige Masse zurück, die sich gleichfalls nicht zu einem spröden Harze eintrocknen liess, aber doch diesem schon mehr nahe kam, dabei eine rothbraune Farbe hatte und die Bohn für ein Gemisch von Fettwachs, Harz und färbender Materie erklärt. Das Ganze, das auf diese Weise vom Alkohol aufgenommen worden war, betrug 23 Gran, die übrigen 27 Gran lösten sich bis auf 5 Gran mit Aufbrausen in verdünnter Salpetersäure auf und sollen blosser kohlensaurer Kalk gewesen sein. Die unauflöslichen 5 Gran verhielten sich als Zellstoff.

4) Das Pulver *b*) bestand, mit Ausnahme von etwas Fettwachs und kohlensaurem Kalke, aus gewöhnlichem Zellstoffe, der sich von der Bibergeilmaterie nie ganz abtrennen lässt.

Nach dieser Analyse enthalten 100 Th. Bibergeil: ätherisches Oel 34, Fettwachs und harzähnlichen Stoff 23, kohlensauren Kalk 24, Zellstoff 19. Dieser bedeutende Gehalt an kohlensaurem Kalke wird von Pfaff als das sicherste und am meisten entscheidende Kennzeichen der Aechtheit des Bibergeils angesehen, wobei jedoch das vorhin Vorgetragene zu berücksichtigen ist.

Bohn nimmt in Folge anderer Versuche an, dass das Bibergeil kein eigentliches Harz enthalte, sondern dass sich dieses erst aus dem ätherischen Oele durch Alkohol bilde. Bei der Destillation der alkoholischen Tinctur erhielt er keine Spur von ätherischem Oele oder riechendem Princip, aber im Rückstande eine extractförmige, rothbraune, zähe, nach Bibergeil, jedoch etwas scharf riechende Masse, von scharfem, heissem, bitterlichem, gewürzhaftem, bibergeilartigem, andauerndem Geschmacke, die sich in Wasser nicht auflöste. War dagegen das ätherische Oel vorher mit Wasser abdestillirt worden, so erhielt er durch Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol ein kaum harziges Fettwachs.

Pfaff bemerkt noch, dass der wässrige Rückstand von der Destillation des Oels durch kleesaures Kali stark getrübt wird; das salpetersaure oxydulirte sowohl als oxydirte Quecksilber giebt einen reichlichen weissen Niederschlag, der sich bald auffallend röthet und sich in zugesetzter Salpetersäure leicht auflöst; eben so verändert die ganze Flüssigkeit ihre vor der Zumischung des

Digitized by Google

Quecksilbersalzes hellbräunliche Farbe ins dunkel Blutrothe. Ohne Zweifel spielt hierbei eine Oxydation des im Wasser enthaltenen ätherischen Oeles eine Hauptrolle. Mit den Eisenauflösungen giebt diese Abkochung des Bibergeils theils graue, theils gelbe Niederschläge.

Bohn sieht das Ammoniak, das färbende Princip und andere Bestandtheile für zufällig und aus dem Rauche beim Trocknen sich beimischend an, da frisches Bibergeil keine Spur von Ammoniak giebt. Dieses entwickelt sich aber auch bei dem nicht völlig ausgetrockneten Bibergeil durchs Aufbewahren, wie bei andern thierischen Substanzen.

Bei der trocknen Destillation erhielt Bohn Wasser, ätherisches Oel, eine Säure, empyreumatisches Oel, Ammoniak, gekohltes Wasserstoffgas und kohlensaures Gas. In der Kohle waren vorhanden: Kohlenstoff, Natron, Kalkerde, wahrscheinlich etwas Phosphorsäure und ein wenig Eisenoxyd.

Nach Bouillon-Lagrange und Laugier enthält das Bibergeil ein riechendes flüchtiges Oel, Benzoësäure, ein Harz, einen fettwachsartigen Stoff, einen röthlichen Farbestoff, thierischen Schleim, basisch kohlensaures Kali, Kalkerde, Ammoniak und etwas Eisen. Batka (Brandes' Archiv XII. S. 274) hat gleichfalls Benzoësäure und phosphorsauren Kalk gefunden.

Bizio (Berl. Jahrb. XXVII. 1. 1825. S. 245) erhielt durch Kochen des Bibergeils mit dem sechsfachen Gewichte Alkohol beim Erkalten der heiss filtrirten Flüssigkeit eine sich ausscheidende Substanz, die sehr leicht war, in Wasser und ätzenden Alkalien unauflöslich, in kaltem Alkohol wenig, mehr in heissem, in Aether aber sehr schnell auflöslich war und beim langsamen Verdampfen in kleinen prismatischen, nadelförmigen, weissen, durchsichtigen Krystallen erhalten werden konnte (vergl. auch Winkler in Geiger's Mag. Febr. 1826. S. 174). Diese Substanz wird von ihm als eine eigenthümliche angesehen und Castorin genannt, sie kommt aber mit dem schon von Bohn und Pfaff dargestellten Fettwachse überein. Die Eigenschaft, von den Alkalien nicht aufgelöst zu werden, theilt es mit mehreren Substanzen, z. B. dem krystallinischen Fette des Hirnmarkes, dem Cholestearin (dem Gallensteinfette), welchem letzteren wohl das Castorin am nächsten stehen möchte.

Eine neuere Untersuchung des moskowitischen Bibergeils verdanken wir R. Brandes (Archiv d. Pharm. 1835. I. S. 182). Die reine innere Bibergeilsubstanz wurde zuerst mit Aether ohne Anwendung von Wärme wiederholentlich ausgezogen, worauf der Aether verdunstet und der Rückstand mit Wasser in einer Retorte der Destillation unterworfen wurde. Mit dem Wasser gingen fortwährend kleine Oelkügelchen über, die meist in dem Destillate zu Boden sanken, doch war eine sehr oft wiederholte Destillation nöthig, um alles Oel aus dem Rückstande abzusondern. Die verschiedenen Destillate wurden nochmals destillirt, um das Oel besser auszuscheiden, und auf diese Weise wurden aus 500 Gran Bibergeil etwa 10 Gran ätherisches Oel erhalten, also bedeutend weniger, als bei der von Bohn unternommenen unmittelbaren Destillation des Bibergeils mit Wasser. Das Oel war schwach gelblich und lag am Boden des Glases, einzelne Oelkügelchen schwammen in dem stark weiss getrübten Destillate herum und adhärirten auf der Oberfläche des Wassers. Als das Glas mit dem Wasser und Oele gegen sechs Wochen ruhig gestanden hatte, fand sich wenig Oel mehr abgelagert, wogegen sich eine flockige harzige Substanz, Castoreumresinoid, gebildet hatte und das meiste Oel auf die Oberfläche des Wassers getreten war, wobei sich doch zugleich die Menge des Oels sichtlich verringert zeigte, so dass jene harzige Substanz als aus dem Oele gebildet angenommen werden muss, was sich durch weitere Versuche bestätigte. Das mit dem Oele übergegangene Wasser reagirte merklich alkalisch und enthielt Ammoniak, ohne Zweifel als

Digitized by Google

kohlensaures Salz. Der Rückstand von der Destillation wurde weiter untersucht, sowie auch die ganze Untersuchung des Bibergeils durch Ausziehen desselben mit Aether in der Wärme, mit Alkohol, Wasser, Salzsäure und Kalilauge fortgesetzt. Als Bestandtheile in 1000 Th. wurden mit Bezugnahme auf die frühere, weiter unten folgende Analyse des canadischen Bibergeils gefunden: ätherisches Oel 20, Castoreumresinoid 585, Gallensteinfett 12, Castorin 25, Eiweiss mit etwas phosphorsaurem Kalke 16, leimartige thierische Materie 20, in Wasser und Weingeist lösliche osmazomartige Materie 24, durch Kali erhaltene leimartige Materie 84, im Alkohol lösliche, durch Kali ausgezogene thierische Materie 16, kohlensaures Ammoniak 8, phosphorsaurer Kalk 14, kohlensaurer Kalk 26, kohlensaure Talkerde 2, häutige Substanz 30, Wasser und Verlust 117. Das moskowitische Bibergeil enthält hiernach weit mehr ätherisches Oel, Castorin, Cholestearin, Castoreumresinoid und überhaupt mehr organische Bestandtheile, als das canadische, in welchem sich dagegen mehr kohlensaurer Kalk findet.

Aus dem canadischen Bibergeil erhielt Pfaff ähnliche Resultate wie aus dem moskowitischen, nur bei weitem weniger ätherisches Oel und viel mehr Zellstoff. Eine sehr ausführliche Analyse dieses Bibergeils hat uns aber Brandes (Arch. XVI. 2 u. 3. und Buchn. Repert. XXIII. 3. S. 444) gegeben.

1000 Gran des canadischen Bibergeils wurden mit Alkohol behandelt. Die Tincturen trübten sich und setzten einen weisslichen Stoff ab. Beim weitern Verdunsten schied sich noch ein krystallinischer Stoff ab, und nach Absonderung desselben gaben die geistigen Auszüge nach Verdunstung des Alkohols eine harzartige Masse. Die erste dieser Ausscheidungen verhielt sich ganz wie Cholestearin; die zweite war das Castorin Bizio's. Dasselbe ist eine weisse, körnige, zerreibliche Masse, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether bei der gewöhnlichen Temperatur nur wenig, in der Siedhitze aber darin löslich, beim Erkalten wieder grösstentheils ausscheidend; absoluter Alkohol und Aether nehmen, besonders in der Wärme, mehr davon auf. Flüchtige und fette Oele lösen beim Kochen das Castorin auf, lassen es aber beim Erkalten grösstentheils wieder ausscheiden. Die ätzenden Alkalien wirken selbst in der Wärme nur wenig ein. Verdünnte Schwefel- und Salzsäure, sowie Essigsäure lösen das Castorin auf, von Salpetersäure wird es bei längerer Einwirkung zersetzt und in eine Säure verwandelt. Die nach Verdunstung des Alkohols zurückgebliebene harzartige Masse nennt Brandes Castoreumresinoid; sie ist in Alkohol und gewöhnlichem Aether löslich, in absolutem Aether aber unlöslich.

Nach der Ausziehung mit Alkohol wurde der Rückstand mit Aether behandelt und noch etwas weniges Castoreumresinoid erhalten, worauf der Rückstand nach und nach mit Wasser, Salzsäure und Aetzkalilauge behandelt wurde.

1000 Theile canadisches Bibergeil enthalten hiernach: ätherisches Oel 10,0, Castorin 7,0, Castorin mit kohlensaurem und harnsaurem Kalke 13,5, Castoreumresinoid 120,0, Castoreumresinoid mit Spuren von benzoësaurem und harnsaurem Kalke 16,0, Castoreumresinoid durch Aether ausgezogen 1,0, aufgelösten Eiweissstoff mit Spuren von phosphorsaurem Kalke 0,5, osmazomartige, thierische, in kaltem Wasser lösliche Materie, mit Spuren von milchsaurem Natron, salzsaurem Natron, salzsaurem Kali, phosphorsaurem und schwefelsaurem Kalke, 2,0, Castoreumresinoid, beim wässrigen Auszuge erhalten, 1,5, phosphorsauren Kalk mit organischer Materie 14,0, kohlensauren Kalk 336,0, kohlensaure Bittererde 4,0, schwefelsaures Kali, schwefelsauren und phosphorsauren Kalk 2,0, thierischen Mucus, eiweissstoffartig, der Harn- und Knorpelsubstanz ähnlich, 18,0, dieselbe Substanz im auflöslichen Zustande 5,0, thierische Substanz, wahrscheinlich durch Einwirkung der kochenden Kalilauge auf den eiweissstoffartigen Schleim gebildet, 23,0, kohlensaures Ammoniak 8,2, Hautsubstanz, verbunden

Digitized by Google

mit einem Theile verschiedener Salse, 192,0, Feuchtigkeit und Verlust 226,3. S. = 1000,0.

Auffallend ist die geringe Menge ätherischen Oels gegen die von Bohn im sibirischen Bibergeil gefundene, und dann auch die grosse Menge kohlensauren Kalkes, welche der Biber in dem Castoreum secernirt, die sich aber nach Bohn und Pfaff vorzugsweise in dem sibirischen Bibergeil als charakteristischer Bestandtheil findet, sowie die vielen andern organischen Beimischungen desselben. Das kohlensaure Ammoniak rührt vielleicht grösstentheils von dem Räuchern her. Das ätherische Oel, ohne Zweifel sein wirksamster Bestandtheil, ist schwerer als Wasser und ertheilt dem Wasser einen höchst durchdringenden Geruch.

Das Bibergeil wird als eins der geschätztesten antihysterischen Mittel in Pulver- und Pillenform, oder als geistige und ätherische Tinctur angewendet. Ein die wirksamen Theile ungeschwächt enthaltendes Pulver wird dadurch erhalten, dass man das in Scheiben geschnittene Bibergeil der Frostkälte aussetzt, im Kalten zu Pulver reibt und dieses in wohlverschlossenen Gläsern aufbewahrt. Der jährlich höher steigende Preis des moskowitischen Bibergeils erschwert zwar dessen Anwendung, doch ist es für den Apotheker unerlässliche Pflicht, nur dieses zu dispensiren, wenn nicht ausdrücklich das canadische vorgeschrieben worden ist.

Cataplasma ad decubitum. *Umschlag für das Durchliegen.*

(Plumbum tannicum. *Gerbesaures Blei.* Unguentum ad decubitum Autenrieth. *Autenrieth's Salbe für das Durchliegen.*)

Nimm: Zerschnittene *Eichenrinde zwei Unzen.*

Koche sie mit

einer hinreichenden Menge *gemeinen Wassers*

bis zur Colatur von *acht Unzen,* und giesse zu dem filtrirten Decocte unter Umrühren hinzu

wasser-essigsaure Bleiflüssigkeit zwei Unzen.

Den mittelst eines Filtrums abgesonderten Niederschlag, von ungefähr *drei Unzen* Gewicht, schütte noch feucht unter der Gestalt eines etwas dicken Liniments in einen Topf und setze hinzu

höchstrectificirten Weingeist zwei Drachmen.

Er werde nur bereitet, um dispensirt zu werden.

Dieses Präparat, gerbesaures Bleioxyd, ist in dem feuchten Zustande, in welchem es allein zum Gebrauche geeignet ist, sehr dem Schimmeln unterworfen, welchem durch die geringe Menge Alkohol nur für kurze Zeit vorgebeugt werden kann, so dass es sich nicht gut vorräthig halten lässt und am besten für den jedesmaligen Gebrauch frisch bereitet wird.

Catechu. *Catechu.*

(Terra Japonica. *Japanische Erde.*)

[*Acacia-Arten.* Leguminosae-Mimoseae; und Uncaria Gambir Roxb. Rubiaceae.]

Die beiden Arten kommen jetzt vor:

Digitized by Google

1) in grossen Stücken von verschiedener Gestalt, die in Blätter eingewickelt, zerbrechlich, schwarz, beim Reiben braungelb, glänzend, hart, von zusammenziehendem Geschmacke sind;

2) in cubischen Stücken, die aussen grauschwarz, innen gelb, zerreiblich, undurchsichtig, von zusammenziehendem Geschmacke sind.

Beide werden aus Ostindien zu uns gebracht.

Acacia Catechu WILLD. *Catechu - Acacie.*
Synon. Mimosa Catechu LINN. *Catechu - Sinnpflanze.*
Abbild. PLENCK. 730. HAYNE VII. 48. Pl. med. 337.
Syst. sexual. Cl. XXIII. Ord. 1. Polygamia Monoecia.
Cl. XVI. Ord. 9. Monadelphia Polyandria (SPRENG. Syst. Vegetab.)
Ord. natural. Leguminosae. Tribus: Mimosae.

Dieser Baum wächst auf den Gebirgen bei Bengalen. Er wird 3—5 Fuss hoch, hat eine dicke, braune, schuppige Rinde, unter welcher ein weisser Splint sitzt, der das feste und harte Holz einschliesst, welches eine mehr oder weniger dunkelrothe, bisweilen schwarze Farbe besitzt. Die Blätter des Baumes sind doppelt-gefiedert und bestehen aus 15—30 Paaren Blätter, und diese sind wieder aus 40 Paaren Blättchen zusammengesetzt. An den Winkeln der Blätter stehen Stacheln, welche die Stelle der Afterblätter vertreten, aus den Blattwinkeln erheben sich auf kurzen Stielen 2—3 walzig-bauchige Blumenähren, die Blumen polygamisch. Der Kelch ist einblättrig, fünfzähnig; die Blumenkrone einblättrig, fünfzähnig, grünlichgelb, mehr als doppelt so lang wie der Kelch; die Staubfäden zahlreich, am Grunde verwachsen. Der eirund-längliche Fruchtknoten entwickelt sich zu einer zusammengedrückten, quergestreiften, gerandeten, zweiklappigen, 3—4 Zoll langen Hülse, die 5—6 rundliche, zusammengedrückte Samen enthält.

Ueber die Abstammung des Catechu herrschen so sehr verschiedene und zum Theil sich widersprechende Angaben, dass wohl auch jetzt noch nicht alle Zweifel als gehoben betrachtet werden können, was besonders darin seinen Grund haben möchte, dass Catechu in verschiedenen Gegenden und auch aus verschiedenen Pflanzen bereitet und in den Handel gebracht wird.

Das jetzige eigentliche Catechu des Handels erhalten wir in runden, plattgedrückten Kuchen von 3 bis 4 Unzen Gewicht, auf der Oberfläche mit Samen, den Hanfsamen ähnlich, bestreut. Die Masse ist dunkelbraun, chocoladenfarbig, ziemlich hart und zerreiblich, lässt sich zerbeissen, zerfliesst im Munde und erregt einen zusammenziehenden, kaum etwas bitterlichen, hintennach süsslichen Geschmack. Spec. Gew. bis 1,580. Von diesem Catechu unterscheidet man, jedoch ohne hinreichenden Grund, 2 Sorten, nämlich Catechu von Bengalen und Catechu von Bombay. Die Unterschiede, die man angiebt, sind unbedeutend, auch das Verhältniss der Bestandtheile, wie es DAVY bei der Untersuchung beider Sorten gefunden hat, wovon weiter unten, so nahe übereinstimmend, dass man keinen andern Unterschied zwischen beiden Sorten Catechu anzunehmen berechtigt ist, als dass das eine in Bengalen, das andere aber in Bombay, und zwar von einer und derselben Pflanze, nämlich der oben beschriebenen *Acacia Catechu*, bereitet werden mag. Denn dass diese in Bengalen einheimische Pflanze auch sehr häufig in Bombay vorkommt und daselbst zur Bereitung des Catechu benutzt wird, haben wir durch BUCHANAN'S Reise erfahren (NEES Med. pharm. Botanik. III. S. 535). Aus den innern braunen Holzschichten dieses Baumes wird nämlich durch Auskochen und Abdampfen ein Extract bereitet,

Digitized by Google

welches in die oben beschriebenen runden Kuchen geformt wird und das Catechu des Handels ist. (Cate heisst im Indischen der Baum und Cha der Saft, also Baumsaft.) Sehr auffallend und abweichend ist die Meinung von KOSTELETZKI, wenn er (Allg. med.-pharm. Flora IV. S. 1360) sagt, dass heut zu Tage wenigstens die Sorte aus *Acacia Catechu* kaum mehr in den europäischen Handel komme, indem sie einen eisenbläuenden Gerbestoff besitzen soll, während unser Catechu eisengrünenden enthält.

Eine andere als Catechu vorkommende Sorte ist das Gambir oder Gambeer, welches von dem eigentlichen Catechu nicht unbedeutend abweicht und daher am besten auch durch den angegebenen Namen von dem Catechu unterschieden wird. Das Gambir kommt in würfelförmigen, unregelmässigen, bis zu einem Zoll im Durchmesser haltenden Stücken von zimmtbrauner Farbe vor, die trocken, leicht zerbrechlich und so leicht sind, dass sie auf dem Wasser schwimmen; es hat gleichfalls einen zusammenziehenden, aber zugleich stark bittern Geschmack. Das Gambir stammt von *Uncaria Gambir* ROXB., syn. *Nauclea Gambir*. HUNT. ab (HAYNE X. 3. Pl. med. Suppl. I. Cl. V. Ord. 1. Rubiaceae), einem kletternden Strauche von 3—4 Fuss Höhe, gleichfalls in Ostindien einheimisch, und ist das durch Auskochen der Blätter bereitete Extract, dem nach Einigen etwas roher Sago zugesetzt wird. KÖNIG merkt zwar bei *Nauclea Gambir* an: *ex qua praestantissimum Catechu*, und der englische Capitain CRAWFORD, welcher 3 Jahre Resident in Singapore war, sagt, als er von den Producten dieser Insel Nachricht giebt, dass den meisten Erfolg bis jetzt *Uncaria Gambeer* ROXB. (*Nauclea Gambir* H.) gehabt, welche das Catechu liefert, indessen folgt daraus doch nur, dass auch das Gambir häufig Catechu genannt wird. Diese Sorte soll jetzt, bei der häufigen Benutzung der ersteren Sorte in der Färberei, der ersteren dadurch ähnlich gemacht und statt derselben in den Handel gebracht werden, dass man dieselbe mit einem Zusatze von 1 Pfd. zweifach chromsaurem Kali auf 100 Pfd. Catechu in ganz gelinder Wärme zusammenschmilzt, wodurch bei der medicinischen Anwendung eines solchen Kunstproducts nachtheilige Folgen herbeigeführt werden können.

Es bleibt noch die Frage zu erörtern, ob auch aus den Nüssen der Catechupalme (*Areca Catechu* L. HAYNE VII. 35. Pl. med. 38. Cl. XXI. Ord. 6. Palmae) Catechu bereitet werde? WALLICH (Literaturbl. für reine und angewandte Botanik I. S. 73) widerspricht dieser Angabe und sagt ausdrücklich, dass ächtes Catechu nur von Acacienarten komme, womit auch HAMILTON übereinstimmt, wenn er angiebt, dass von *Areca* kein Catechu komme, und dass die Nüsse dieser Palme, *Caunge* genannt, wegen ihrer berauschenden und betäubenden Eigenschaften nur zur Bereitung des zum Kauen bestimmten Betels in Indien benutzt werden (GEIG. Mag. 1829. Febr. S. 34 u. 1834. Sept. S. 215). Hingegen bemerkt TH. MARTIUS (Pharmakognosie 1832. S. 309. und BUCHN. Repert. 1834. XLVII. S. 1), dass dieses wohl bei den frischen Nüssen der Fall sein möge, es aber sich bei den alten, wie er selbst gefunden, nicht so verhalte, und da auch die Analyse der Arecanüsse von MORIN (s. weiter unten) sehr viel Gerbestoff nachgewiesen habe, AINSLIE ferner in seiner *Materia indica* die Frucht der Areca- oder Catechupalme im reifen Zustande als adstringirend bezeichnet, so sei die frühere Annahme nicht widerlegt. Für dieselbe lässt sich auch noch anführen, was Obrist KIRKPATRICK (Pharm. Centralbl. 1834. S. 349) angiebt: ausser dem wahren Catechu werden auf vielen Bazars Hinterindiens zwei andere Substanzen verkauft, welche in ihren Eigenschaften Aehnlichkeit mit dem ächten Catechu haben und von europäischen wie von fremden Aerzten zu den nämlichen Zwecken gebraucht werden. Die erste nennt man in Tamul *Cattacombo*, die zweite *Cashcuttin*. Dies sind zwei verschiedene Zubereitungen oder Extracte aus der Nuss der

Digitized by Google

Areca Catechu L. Der Cattacombo ist von lichtbrauner Farbe, von bitterlichem Geschmacke und zusammenziehend. Die vornehmen Eingebornen kauen ihn mit Betelblättern. Der Cashcuttin ist eine geringere Sorte, fast schwarz, hart, äusserst bitter, weit weniger zusammenziehend. Diesen kauen die ärmeren Eingebornen mit Betelblättern. Beide Arten werden nicht nach Europa gebracht. Hieraus erklärt es sich zugleich, dass AINSLIE das Cattacombo für identisch mit dem Gambir halten konnte, der Reisende HEYNE sah selbst aus den Früchten der *Areca* durch Auskochen ein Extract bereiten.

Das eigentliche Catechu löst sich in einer grossen Menge Wassers fast gänzlich mit schön dunkelrother Farbe auf. In Alkohol ist es fast eben so löslich, die schön dunkelrothe Tinctur wird durch Wasser kaum getrübt; das vom Weingeiste Ungelöste ist Schleim, veränderter Extractivstoff u. s. w. Die Catechulösung schlägt die Leimauflösung nieder und verändert die Farbe der oxydirten Eisensolutionen in Dunkelgrün. Schwefel- und Salzsäure bringen darin, wie in dem Galläpfelaufgusse, Niederschläge hervor. Kalk-, Baryt- und Strontianwasser bilden reichliche hellbraune Niederschläge, und von der überstehenden Flüssigkeit wird Leimauflösung nicht mehr gefällt. Mehrere Salze fällen die Catechulösung wie den Galläpfelaufguss. Wird Catechu mit Aetzkali zusammengerieben, so entwickelt sich ein ammoniakalischer Geruch. Bei der trocknen Destillation giebt es eine saure Flüssigkeit, essigsaures Ammoniak, brenzliches Oel und brennbare Gase; das hierbei erhaltene Ammoniaksalz soll die Eisensolution schön dunkelblau fällen. Nach BÜCHNER enthält das Catechu Gerbestoff, färbende Bestandtheile, Gallussäure und Tanningensäure. TROMMSDORFF hatte früher (J. II. 2. S. 60) in 960 Th. gefunden: adstringirenden Stoff 680, Gummi 240, Holzfaser und zufällige Bestandtheile 40. DAVY (GEHLEN's Journ. IV. S. 362), Catechu von Bengalen und Catechu von Bombay unterscheidend, fand in dem erstern von 1,28 spec. Gew.: Gerbestoff 48,5, eigenthümlichen oxydirten Extractivstoff 36,5, Gummi 8,0, Kalkerde, Thonerde und Sand 7,0; in dem letztern von 1,39 specifischem Gewichte: Gerbestoff 54,5; eigenthümlichen Extractivstoff 34,0; Gummi 6,5, Kalk, Thonerde und Sand 5,0. PEREIRA (Pharm. Centralbl. 1832. S. 34) giebt jedoch an, dass von Bombay gar kein Catechu nach England komme und dass alle im Handel vorkommenden Sorten, deren GUIBOURT (ebend. S. 35) 9 unterscheidet, von Bengalen herstammen. NEES v. ESENBECK d. J. (BUCHN. Repert. 1829. XXXIII. S. 169) fand in dem Gambir 36 bis 40 Proc. eines in Wasser, Weingeist und Aether auflöslichen, Eisen grün fällenden Gerbestoffs, einen harzigen weissen, in kaltem Wasser unlöslichen Gerbestoff, der ebenfalls das Eisen grün fällt, Gummi und rothen Gerbestoffabsatz. Nach DÖBEREINER (Jahrb. f. Chemie u. Physik 1831. I. S. 380) erhält man einen krystallisirbaren eisengrünenden Gerbestoff aus dem Catechu, wenn man dasselbe im gut ausgetrockneten und fein gepulverten Zustande nur einige Minuten lang mit reinem Aether schüttelt, diesen dann abgiesst und auf einem Uhrglase abdampfen lässt. Nach wenigen Minuten krystallisirt der Gerbestoff, farblos, in Aether, Weingeist und Wasser auflöslich, Eisensolutionen schön grün färbend, gegen Leimauflösung sich indifferent verhaltend, mit Essigsäure aber eine firnissartige, die Leimauflösung niederschlagende Materie bildend. RUNGE erklärt diese krystallisirbare Substanz für eine Verbindung des Gerbestoffs mit einer noch nicht ermittelten Base, daher die Leimauflösung davon erst gefällt wird, wenn die Base durch Essigsäure neutralisirt worden.

Den neuern Untersuchungen zufolge sind ein eigenthümlicher Gerbestoff und eine eigenthümliche Säure die hauptsächlichsten Bestandtheile des Catechu.

Den Gerbestoff, Gerbesäure, Catechugerbesäure, eine Art des sogenannten eisengrünfällenden Gerbestoffs, erhält man dadurch, dass man eine

Digitized by Google

klar filtrirte wässrige Auflösung des Catechu mit etwas Schwefelsäure vermischt und den dadurch hervorgebrachten geringen Niederschlag abfiltrirt. Man setzt nun so lange concentrirte Schwefelsäure hinzu, als dadurch ein Niederschlag entsteht, welchen — eine Verbindung der Gerbesäure mit Schwefelsäure — man mit verdünnter Schwefelsäure von gleichem Säuregehalte wie die durchgelaufene Flüssigkeit auswäscht und dann zwischen Löschpapier auspresst. Man löst nun diese Verbindung in kochendem Wasser auf und lässt sie erkalten, wobei sich eine unauflösliche Verbindung von Schwefelsäure mit Absatzmaterie niederschlägt, von welcher man die rothgelbe Flüssigkeit abfiltrirt und diese so lange mit kleinen Antheilen von feingeriebenem kohlensauren Bleioxyde vermischt, als noch Aufbrausen erfolgt, bis dadurch alle Schwefelsäure ausgefällt worden, so dass eine kleine Probe von einer etwas angesäuerten Auflösung von Chlorbaryum nicht mehr gefällt wird. Die nun abfiltrirte Flüssigkeit ist schwach gelblich, fast farblos, und giebt nach dem Abdampfen im luftleeren Raume eine durchsichtige, zusammenhängende, nicht gesprungene Masse, welche die reine Gerbesäure ist.

Man kann die Catechugerbesäure auch auf dieselbe Weise darstellen, wie die Eichengerbesäure aus den Galläpfeln, indem man gröblich gepulvertes Catechu mit wasserhaltigem Aether auszieht. Die anfangs farblose, später gelbliche Auflösung hinterlässt nach dem Verdampfen des Aethers im luftleeren Raume unter der Luftpumpe die Säure als eine ins Gelbe ziehende Masse vom Ansehen der Eichengerbesäure. Delffs (Journ. f. prakt. Chem. 1846. XII. 162) erhielt die auf diese Weise dargestellte Catechugerbesäure als eine spröde, gelbliche, glänzende amorphe Masse, die an der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht und zu einem gelben Syrup zerfliesst.

Die Eigenschaften der Catechugerbesäure stimmen im Allgemeinen mit denen der Eichengerbesäure überein. Sie ist auflöslich in Wasser, Alkohol, Aether, unlöslich in fetten und flüchtigen Oelen. Ihre Auflösung schmeckt rein adstringirend und wird durch Leimlösung gefällt. Mit Eisenoxydsalzen giebt sie einen graugrünen Niederschlag und wird von Brechweinstein nicht gefällt, wodurch sie sich hauptsächlich von der Eichengerbesäure unterscheidet. Sie verbindet sich mit den Säuren, allein ihre Verbindung mit der Schwefelsäure ist weniger beständig und leichter löslich, als die der Eichengerbesäure mit Schwefelsäure, weshalb von der letztern ein grosser Ueberschuss zu ihrer Ausfällung erfordert wird.

Die wässrige Lösung der Catechugerbesäure ist an der Luft sehr veränderlich; sie färbt sich schnell und wird mit der Zeit ganz dunkelroth; sie hinterlässt dann beim Abdampfen eine durchsichtige dunkelrothe Masse, die im Wasser nicht vollständig wieder löslich ist und denselben Gerbesäureabsatz hinterlässt, wie die wässrige Auflösung des Catechu. Nach Delffs zeigt sich, wenn man eine wässrige Lösung von Catechugerbesäure in einem flachen Gefässe der Luft aussetzt, die sehr bald eintretende Zersetzung dadurch, dass sich entweder eine voluminöse, krystallinisch-faserige, seidenglänzende Masse oder kleine nadelförmige Krystalle abscheiden. Man erhält diese vollkommen farblos, wenn man die heisse wässrige Lösung unter der Luftpumpe erkalten lässt und das Abgeschiedene zwischen Fliesspapier abpresst. Die erhaltene Substanz ist die weiter unten zu erwähnende Catechusäure, welche demnach in demselben Verhältnisse zu der Catechugerbesäure zu stehen scheint, wie die Gallussäure zu der Eichengerbesäure.

Wird die Catechugerbesäure erhitzt, so bäckt sie zusammen, raucht und giebt als Product der Destillation eine ungefärbte Flüssigkeit und ein gelbes, brenzliches Oel. Die Flüssigkeit schmeckt scharf, brenzlich, schlägt Eisenoxydsalze mit graugrüner Farbe nieder und nimmt durch Aetzkali eine braune Farbe an, ohne Entwickelung von Ammoniak.

Mit den Basen giebt die Catechugerbesäure Salze, welche sich durch die Leich-

Digitized by Google

tigkeit auszeichnen, mit der sie sich an der Luft verändern, so dass sie zum Theil schon zersetzt sind, ehe man sie trocken erhält. Das Kalisalz ist, im Gegensatze zu dem der Eichengerbesäure, leicht löslich und bildet nach dem Eintrocknen ein dunkelbraunes, durchscheinendes Extract; bei Zusatz einer Säure fällt es die Leimlösung. Die alkalischen Erden, die Erden und Metalloxyde bilden mit der Catechugerbesäure schwerlösliche Niederschläge, analog den durch die Eichengerbesäure entstandenen.

Die Zusammensetzung der Catechugerbesäure ist nach einer Analyse von PELOUZE $C^{18}H^{9}O^{8}$, oder vielleicht $C^{18}H^{8}O^{8}$, in welchem Falle das Radical $C^{18}H^{8}$ in der Catechugerbesäure mit 8, in der Eichengerbesäure mit 12 Aeq. Sauerstoff verbunden sein würde.

Die Catechusäure, von NEES d. J. Catechin, von BÜCHNER Tanningensäure genannt. Letzterer (Pharm. Centralbl. 1833, 674) hat dieselbe zuerst im reinen Zustande dargestellt. Zu ihrer Darstellung wird Catechu wiederholt mit kaltem Wasser ausgezogen, welches Catechugerbesäure auflöst und die Catechusäure mit Gerbesäureabsatz vermengt zurücklässt. Beide werden in der achtfachen Menge kochenden Wassers gelöst. Beim Erkalten der Auflösung scheidet sich die Catechusäure bräunlich ab. Dieselbe wird wieder in kochendem Wasser gelöst und der Auflösung so lange Bleiessig zugesetzt, als noch ein durch Absatzmaterie gefärbter Niederschlag entsteht, welchen man entfernt und sodann die Catechusäure durch Bleiessig vollständig ausfällt; der gewaschene Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Man wendet dabei concentrirte Auflösungen an, aus welchen sich beim Erkalten die Catechusäure mit schneeweisser Farbe ausscheidet, welche neben Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet wird; beim Trocknen an der Luft wird sie gelblich. Alles mit der Catechusäure in Berührung kommende Filtrirpapier muss vorher durch Salzsäure ausgewaschen sein, weil Spuren von Eisenoxyd, Kalk oder Alkalien hinreichen, an der Luft die Catechusäure roth zu färben.

Die Catechusäure stellt ein aus äusserst kleinen, seidenglänzenden Nadeln bestehendes weisses Pulver dar. Nach WACKENRODER (Annal. d. Chem. und Pharm. XXXI. 72; XXXVIII. 306; Archiv d. Pharm. 1839. XX. 89) enthalten 1133 Th. Wasser bei + 17° C. = 13,6° R. 1 Th. Catechusäure gelöst. Diese Auflösung ist farblos, fast geschmacklos und verändert nicht die Farbe des Lackmuspapiers. In der Siedhitze lösen 2 bis 3 Th. Wasser 1 Th. Catechusäure, und diese heisse Auflösung reagirt deutlich sauer. Beim Erkalten gesteht sie zu einem Brei. Die Catechusäure löst sich ferner in 5—6 Th. kalten und in 2 bis 3 Th. heissen Alkohols, und in 120 Th. Aether in der Kälte und in 7—8 Th. desselben in der Hitze auf. Verdünnte Mineralsäuren und Essigsäure lassen die Catechusäure unverändert. Von concentrirten Säuren wird sie zersetzt. Schwefelsäure, damit erwärmt, giebt eine intensiv purpurrothe Auflösung. Von Chlor wird sie zerstört. Die krystallisirte Catechusäure schmilzt leicht in der Wärme. Nach ZWENGER (Annal. d. Chem. u. Pharm. XXXVIII. 320) ist ihr Schmelzpunkt bei + 217° C. = 173,6° R. Beim vorsichtigen Erwärmen (auf eine Glasplatte gestreut) verliert sie 1 At. Wasser, in höherer Temperatur wird sie zersetzt und es entsteht eine neue Säure, die Brenzcatechusäure, welche von REINSCH (BUCHN. Repert. 1839. XVIII. 56) zuerst dargestellt und von WACKENRODER näher untersucht worden ist. Mit den Alkalien giebt die Catechusäure keine bestimmten Verbindungen, weil sie durch dieselben zersetzt wird. Ammoniak wird zwar schnell von der Säure absorbirt, unter der Luftpumpe geht es aber wieder vollständig weg. Kalk und Baryt geben damit keine Niederschläge. Bleisalze bilden damit eine weisse voluminöse Fällung. In einer Lösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxydul giebt die Catechusäure nicht eher eine Reaction, als

Digitized by Google

bis Oxyd anfängt gebildet zu werden. Ist aber das Eisensalz in kalkhaltigem Brunnenwasser gelöst, oder ist das Wasser mit ein wenig essigsaurem Kali versetzt, d. h. enthält es das Eisenoxydul mit einer schwächeren Säure als Schwefelsäure verbunden; so wird die Lösung violettblau, gleichwie es mit Galläpfelsäure der Fall ist. Mit Eisenchlorid giebt die Catechusäure eine grün gefärbte Flüssigkeit; ist dasselbe aber mit essigsaurem Alkali vermischt, so giebt die Säure einen violettschwarzen Niederschlag, der sich in Essigsäure auflöst. Die Eichengerbesäure giebt dieselbe Reaction, aber der Niederschlag ist in Essigsäure nicht auflöslich. Leim- und Stärkeauflösung, Chinin- und Morphinsalze werden von der Catechusäure nicht gefällt.

Die Catechugerbesäure ist analysirt worden von SVANBERG (BERZ. Jahresber. 1837. 196), von ZWENGER (a. a. O.) und von HAGEN (Annal. d. Chem. u. Pharm. XXXVIII. 336). Nach den von Letzterem erhaltenen Resultaten ist die krystallisirte Catechusäure $= C^{14}H^6O^6 + 3\dot{H}$, die geschmolzene $= C^{14}H^6O^6 + \dot{H}$ und die im Bleisalze an 2 At. Base gebundene $C^{14}H^6O^6$.

Wird eine wässrige Auflösung des catechusauren Kali's der Luft ausgesetzt, so wird Sauerstoff absorbirt und die Flüssigkeit nimmt zuerst eine hochrothe Farbe an. Die durch Salzsäure dann abgeschiedene Säure ist Rubinsäure genannt worden und ist nach MITSCHERLICH $= C^{18}H^6O^9$. Bei fernerer Einwirkung der Luft geht die rothe Farbe der Flüssigkeit in Braun und zuletzt in Schwarz über, wobei das Kali zum Theil kohlensaures geworden ist und die dann durch Salzsäure abgeschiedene Säure hat von SVANBERG den Namen Japonsäure (von *Terra Japonica*) erhalten und ist nach dessen Analyse $= C^{12}H^4O^4$.

Von den Früchten der *Areca Catechu*, den Arecanüssen, findet sich eine Analyse von MORIN in BUCHN. Repert. XV. 243. Er fand Gallussäure, sehr viel Gerbestoff, eine besondere, der in den Hülsengewächsen vorkommenden ähnliche vegetabilische Substanz, eine rothe, gerbestoffähnliche, in Alkohol grösstentheils, in Wasser und Aether aber nicht auflösliche Materie, flüssiges und talgartiges fettes Oel, flüchtiges Oel, Gummi, essigsaures Ammoniak, sauerkleesauren Kalk und Holzfaser.

Cera alba. *Weisses Wachs.*

Dasjenige, welches mit Talg verfälscht ist, werde verworfen.

Cera flava. *Gelbes Wachs.*

Die Biene (*Apis mellifica* L.), zu den Hautflüglern (*Hymenoptera*) gehörig, ist mit vier durchsichtigen und fein geaderten Flügeln versehen und lebt schwarmweise in hohlen Bäumen und in künstlich erbauten Wohnungen, den sogenannten Bienenkörben, wobei die Bienen die einzigen Insecten sind, welche die Pflege der Menschen geniessen. In jedem Schwarme unterscheidet man:

1) Die weibliche Biene oder die Königin. Sie ist am grössten und die einzige vollkommen ausgebildete weibliche Biene. 2) Die kleinen mit der Königin den Winter hindurch im Stocke verbleibenden Arbeitsbienen; diese sind ihre Männchen. Zur Zeit des Frühjahrs erzeugen diese beiden Geschlechter noch zwei andere Bienenarten, nämlich Drohnenmütter und Drohnen. Erstere, weiblichen Geschlechts, aber nicht so vollkommen ausgebildet wie die Königin, werden ebenfalls von den männlichen Arbeitsbienen, jedoch nicht zu jeder Zeit,

Digitized by Google

befruchtet und legen nur Eier zu Drohnen; sie selbst können, wenn ein Stock weisellos wird oder schwärmen will, in einer Weiselzelle zu einer Königin erzogen werden. Die Drohnen sind geschlechtlos, oder vielmehr zur Geschlechtsfunction unfähig und müssen dies sein, weil die Befruchtung der Königin und der Drohnenmütter den Arbeitsbienen obliegt, und gäbe es männliche oder weibliche Drohnen, so müsste aus deren Begattung auch eine eigene Frucht hervorkommen, die aber noch nie bemerkt worden ist. Die Königin hat die Bestimmung, Eier männlichen und weiblichen Geschlechts zu legen, die Drohnen sind bestimmt, diese auszubrüten und die junge Brut zu pflegen. Die Befruchtung scheint nur einmal stattzufinden, und man glaubt, dass die Mutterbiene nach einer einzigen Begattung mit einer männlichen Biene zwei Jahre hindurch fruchtbare Eier legen könne. HOFFMANN (KASTN. Archiv III. 4. S. 397) führt aber gegen diese allgemeine Meinung an, dass zu jeder Frucht eine Befruchtung nöthig sei.

Das Schwärmen hat nicht im Fortpflanzungstriebe der Bienen seinen Grund, sondern geht aus ihrem Haushalte hervor, der dahin zielt, dass ihre Völkerschaft mit dem vorhandenen und zu erwartenden Vorrathe von Honig und Blumenstaub und von junger Brut immer in einem gewissen Verhältnisse stehe. Wird dieses gestört, so entstehen Schwärme.

Sobald der Schwarm in einem Bienenkorbe anlangt, fangen die Arbeitsbienen damit an, dass sie alle Löcher, durch welche das Licht und die Insecten eindringen können, mit einem eigenthümlichen Stoffe, dem sogenannten Vorwachse, verkleben. Dieser Stoff ist harziger Natur, braun, von einem besondern Geruche und scheint durch die Bienen von dem Harze, welches die Knospen der Pappeln, Kiefern und Tannen überzieht, bereitet zu werden. Dieses Vorwachs, Stopfwachs, Bienenharz (*Propolis*), wurde früher in den Apotheken geführt. Wenn diese Arbeit vollbracht ist, fangen die Bienen an die Wachstafeln zu verfertigen, welche aus vielen senkrechten Blättern gemacht sind, ungefähr 15 Linien von einander abstehen und auf jeder Seite mit unzählig vielen sechseckigen Zellen bedeckt sind, welche zur Aufnahme der von der Königin gelegten Eier und zur Aufbewahrung des Honigvorrathes dienen. Eine Wachsscheibe von 15 Zoll Länge und 10 Zoll Breite enthält 9000 Zellen für die Brut. Die Zellen für die Königin, deren man gewöhnlich 2—3 findet, sind ganz verschieden und eine wiegt so viel wie 100 gemeine Zellen. Das Wachs nun, aus welchem diese Tafeln bestehen, wird durch besondere, blos den Arbeitsbienen eigene Organe, die mit 8 unter den letzten Einschnitten des Hinterleibes liegenden Bläschen in Verbindung stehen, zubereitet. (Vergl. TREVIRANUS in BRANDES' Archiv XXIX. S. 220.)

Sobald die in die Zellen abgesetzten Eier ausgeschlüpft sind, so werden die Larven von den Drohnen mit einer Art Brei gefüttert, welcher in dem Magen der letzteren zubereitet wird, der aber von dem Wachs und Honig verschieden ist. Man bemerkt auch, dass sie jene Larven, welche zu Mutterbienen erzogen werden sollen, mit besonderer Sorgfalt verpflegen und ihnen eine reichlichere Nahrung geben, welche von anderer Beschaffenheit und ohne Zweifel dazu geeignet ist, bei diesen die Geschlechtsorgane zu entwickeln. Einige Tage, nachdem die Larven ausgekrochen sind, spinnen sich dieselben in ein Gehäuse, worin sie 8—10 Tage als Puppen bleiben und dann als vollkommene Bienen zum Vorschein kommen.

Durch diese junge Brut wird der Bienenkorb zu voll, so dass sich die Bienen in zwei Haufen theilen, deren jeder eine einzige Königin an der Spitze hat. Die älteste verlässt gewöhnlich den Korb — der Haufen schwärmt — gewöhnlich im Mai oder Juni, und sucht sich eine neue Wohnung. Sie sammelt ihre

Digitized by Google

Arbeitsbienen an dem Aste eines Baumes in einem bald grössern, bald kleinern Schwarme um sich her, wo man denselben behutsam und allmählig in einen schon in Bereitschaft stehenden Korb schüttelt.

Auf diese Weise geschieht die Vermehrung der Bienen. Ein Stock, welcher 6 Pfund wiegt, enthält 1500 Männchen und 20,000 Arbeiter. Diese bereiten in einem Jahre $2\frac{1}{2}$ Pfund Wachs und 25—30 Pfd. Honig. Nach der Ausscheidung des Honigs, dessen Gewinnung unten (s. Mel) beschrieben werden soll, werden die Wachsscheiben in Wasser geschmolzen, um sie von allem Honig zu befreien, und das Wachs in irdene oder hölzerne Gefässe gegossen.

Dass das Wachs als ein alleiniges Product aus dem Samenstaube der Blumen angesehen werden müsse, welcher, nach Reaumur's Ansicht, von den Arbeitsbienen eingesammelt, in kleinen an ihren Hinterfüssen befindlichen Vertiefungen nach dem Stocke getragen und dort von andern Arbeitsbienen verschluckt würde, welche ihn bald darauf wieder als einen flüssigen Brei von sich gäben, und aus diesem ihre Wachsscheiben bauten; dagegen streitet nicht blos die von Bonnet bekannt gemachte Bemerkung, dass das Wachs von den Bienen unter den Bauchringen abgesondert werde, sondern Huber hat auch geradezu bewiesen, dass der Blumenstaub zur Bildung des Wachses unnöthig sei, indem er einen frischen Bienenschwarm 5 Tage lang in einem Korbe einschloss und ihm blos Honig und Wasser geben liess. Nach Verlauf dieser Zeit hatten die Bienen fünf Scheiben verfertigt, welche aus schönem, vollkommen weissem und leicht zerbrechlichem Wachse bestanden. Doch ist wohl mehr als wahrscheinlich, dass diese Absonderung des Wachses, welches nach Hunter's Beobachtungen unter den schuppigen Ringen hervordringt, welche den hintern Theil des Körpers bei den Bienen bedecken, durch den Pollen der Blumen bedingt werde, da nicht allein dieser, sondern sehr viele andere vegetabilische Stoffe ein nur wenig verschiedenes Wachs enthalten. So bildet es den glänzenden Ueberzug der Blätter mancher Bäume und Pflanzen, als des Kohles, des Mohnes u. s. w., den Ueberzug vieler Früchte, als der Pflaumen, Feigen, Weintrauben, Pomeranzen, Citronen; es ist im grünen Satzmehle des *Sedum acre*, des Kohles u. s. w., in den grünen und den reifen Gerstenstengeln, im Mehlthau u. s. w. enthalten. Bei einer Palmenart (*Ceroxylon andicola*), welche Humboldt in Südamerika entdeckt hat, setzt sich ein Harz, welches einigermassen dem Wachse ähnlich ist, als ein rindenartiger Ueberzug ab; ferner in den Beeren des Wachsbaumes (*Myrica cerifera*), aus denen es durch Kochen gewonnen werden kann. Die verschiedenen Arten von vegetabilischem Wachse weichen nicht nur von dem Bienenwachse, sondern auch unter sich in manchen äussern Eigenschaften ab, z. B. der grünen Farbe; doch zeigt ihr chemisches Verhalten wesentliche Uebereinstimmung, wenn gleich auch hierin Modificationen eintreten, und es ist hiebei zu erwähnen, dass die Substanz, so wie sie von *Ceroxylon andicola* kommt, *Cera de Palma* genannt, nach einigen Versuchen von Boussingault kein Wachs zu enthalten scheint, dass sie vielmehr eine Art Harz sei, das wenig Geruch und keinen Geschmack hat und mit Unrecht den Namen Palmenwachs führe. Dieses ist von Bonastre (Brand. Archiv XXVIII. 1829. S. 36) bestätigt, wobei er fand, dass das nur in heissem Alkohol auflösliche (Unter-) Harz eine eigenthümliche Krystallisation zeigt, daher er es mit dem Namen Ceroxylin bezeichnet. Zwei andere Arten Pflanzenwachs, von denen eins aus Ostindien, das andere aus Amerika herrührt, hat Geiger (Magazin XXXV. S. 57) beschrieben. Der von Nees v. Esenbeck und Cl. Marquart (Buchn. Repert. 1835. II. S. 313) untersuchte wachsartige Ueberzug auf den Früchten der *Benincasa cerifera* Savi enthielt als Hauptbestandtheil, nämlich 66 Proc., ein eigenthümliches vegetabilisches Wachs, 29 Proc. eines zusammengesetzten Harzes und 5 Proc. Extractiv-

Digitized by Google

stoff. LEVY (Pharm. Centr.-Bl. 1845. 449.) hat die verschiedenen Wachsarten untersucht.

Gutes gelbes Wachs hat eine mehr oder weniger hochgelbe Farbe, einen angenehmen honigartigen Geruch, einen schwachen Geschmack, hängt sich beim Kauen nicht an die Zähne an, hat eine etwas zähe Consistenz, ein spec. Gew. von 0,960 und schmilzt bei + 48,8° R. Es ist in Wasser unauflöslich. Kalter Alkohol äussert fast keine Wirkung, kochender löst etwa $^1/_{20}$ davon auf, beim Erkalten der Auflösung scheidet sich aber der grösste Theil aus, und der Ueberrest wird gleichfalls durch einen Zusatz von Wasser gefällt. Aether nimmt im Sieden etwas mehr auf, welches beim Erkalten gleichfalls zu Boden fällt. Mit den fetten Oelen, den Fetten des Thierreichs und dem Wallrath verbindet es sich in allen Verhältnissen.

In der Wärme wird das Wachs völlig flüssig, bei erhöhter Temperatur geräth es ins Kochen und verdunstet. Der sich davon erhebende Dampf entzündet sich bei Annäherung eines glühenden Körpers und brennt mit heller Flamme. Bei der Destillation geht neben kohlensaurem, Kohlenwasserstoff- und Oelgas, ein aus Wasser, Essigsäure und brenzlichem Oele bestehendes Destillat über, und ein fettiges Destillat, welches anfangs flüssig ist, Wachsöl, dann butterartig, Wachsbutter, und in der Retorte bleibt eine schwierig brennende Kohle zurück. FROMMHERZ (GEIGER's Magazin 1826. Juli. S. 61) fand in dem brenzlichen Wachsöle, welches in einem kalten Zimmer stand, perlmutterglänzende Blättchen, welche alle charakteristischen Eigenschaften der Talg- oder Stearinsäure hatten. Diese konnte nur dadurch in das brenzliche Wachsöl gekommen sein, dass sie sich zugleich mit demselben bei der Destillation des Wachses bildete, und es wurde hieraus wahrscheinlich, dass die sogenannte Wachsbutter nichts anderes sei als Talgsäure. Diese Vermuthung wurde durch einen angestellten Versuch vollkommen bestätigt, wo das Wachs nur so weit erhitzt wurde, dass es kaum zum gelinden Sieden kam; hier wurde sehr viel Talgsäure gebildet, und nur Spuren der bekannten gasförmigen und flüssigen Producte. Bei höherer Temperatur bilden sich mehr Essigsäure, ätherisches Wachsöl und brenzliches Oel und weniger Talgsäure.

Das Wachs zeigt überhaupt in chemischer Hinsicht sehr viel Aehnlichkeit mit den Fettarten, so dass es wohl nicht als eine eigene organische Gattung, sondern als eine Art der Gattung Fett anzusehen ist. Die Bildung der Talgsäure bei seiner Destillation liefert nun eine Analogie mehr mit den Fetten, welche bei der Destillation Talgsäure und Oelsäure erzeugen. Das Wachs aber unterscheidet sich dadurch, dass es gar keine Oelsäure giebt, auch keine Fettsäure liefert.

JOHN (Chem. Schriften IV. 38) glaubte gefunden zu haben, dass das Wachs mehrere Bestandtheile enthalte, die durch Alkohol geschieden werden könnten, er nannte den in Alkohol löslichen Antheil, aus Wachsfett und Cerain bestehend, Cerin, und den darin unlöslichen Antheil Myricin. BUCHOLZ und BRANDES (BUCHN. Repert. IV. 145.) suchten dann die Eigenthümlichkeiten beider Bestandtheile näher zu bestimmen. BOISSENOT fand nur das Cerin durch Alkalien verseifbar, welches dabei Margarinsäure und Cerain liefere (GEIGER's Magazin 1827. April. 52.); letzteres ist die bei der Verseifung zurückbleibende neutrale Substanz, analog dem Ethal, welches bei der Verseifung des Wallraths (s. Cetaceum) entsteht. Wenn nach ETTLING (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1832. II. 253) das Cerin durch Aetzkali in Seife verwandelt, und dieser Kaliseife durch kalten Alkohol das margarinsaure Kali entzogen, und der Rückstand erst mit destillirtem, dann mit salzsäurehaltigem und zuletzt wieder mit reinem Wasser ausgekocht, hierauf in heissem Alkohol aufgelöst worden war, so wurde das beim

Digitized by Google

Erkalten herauskrystallisirende Ceraïn als eine weisse, sehr harte, spröd-brüchige Substanz erhalten.

Hess (Poggend. Annal. d. Chem u. Phys. 1838. XLIII. 382.) kam dagegen durch die Resultate seiner Versuche zu dem Schlusse, dass das Wachs ein einfacher Körper sei, denn er fand den in Aether löslichen und den darin unlöslichen Antheil ganz gleich zusammengesetzt. Van der Vliet (Pharm. Centr.-Bl. 1839. 135.) kam dann zu demselben Resultate, dass nämlich das Wachs durch Behandlung mit Alkohol nicht in zwei Bestandtheile, in Cerin und Myricin, geschieden werden könne. Beide zeigten sich nach der Formel: $C^{20}H^{20}O$ zusammengesetzt, nämlich aus 84,38 Kohlenstoff, 13,28 Wasserstoff und 5,34 Sauerstoff. Levy (ebend. 1845. 417.) führt dagegen nicht nur wieder Cerin und Myricin als Bestandtheile des Wachses an, in welche dasselbe durch kochenden Weingeist geschieden werde, sondern nach ihm enthält das Wachs noch einen dritten Bestandtheil, von ihm Cerolein genannt. Diese Substanz wird dadurch erhalten, dass man durch kochenden Weingeist das Cerin auszieht, welches sich beim Erkalten der Auflösung in kleinen feinen Nadeln ausscheidet; wird die Lösung dann filtrirt und abgedampft, so erhält man das Cerolein. Dasselbe ist sehr weich, schmilzt bei + 28,5° C. = 22,8° R., ist löslich in kaltem Weingeiste und Aether, und röthet Lackmuspapier. Das Wachs enthält davon etwa 4 — 5 Proc.

Ueber das Verhalten des Wachses gegen ätzende Alkalien hatten Geiger und Frommherz gleichlautend angegeben, dass die aus der Natronseife durch Salzsäure abgeschiedene Wachssubstanz unverändertes Wachs sei, dass also das Wachs mit den Alkalien sich verbinde, ohne eine wesentliche chemische Veränderung zu erleiden. Levy (a. a. O. und Journ. f. prakt. Chem. 1845. XXXVI. 65.) hat dagegen Resultate erhalten, welche mit der obigen Angabe im Widerspruche stehen. Er fand nämlich, dass das Bienenwachs mit einer sehr concentrirten Kalilauge behandelt eine vollkommen lösliche Seife giebt, so wie dass, wenn man Wachs mit Kalikalk behandelt, reines Wasserstoffgas entweicht, während sich eine Säure bildet, die sich mit dem Alkali verbindet. Die Gasentwickelung tritt ein, wenn die Temperatur bis auf 120 — 130° C. = 96 — 104° R. gesteigert wird. Die aus der so gebildeten Seife abgeschiedene Säure ist weiss, krystallinisch, bei + 70° C. = 56° R. schmelzbar, also ganz wie die Stearinsäure, mit der sie auch in ihrer Zusammensetzung völlig übereinstimme, wogegen Gerhardt (ebend. 83), mit den früheren Angaben übereinstimmend, die Säure als Margarinsäure erkannte.

Ganz damit im Widerspruche haben, wie früher Geiger und Frommherz, jetzt auch Warrington und Francis (Berz. Jahresber. XXIV. 1845. 468.) gefunden, dass dem aus der Verbindung mit Kali durch Säuren abgeschiedenen Körper alle Eigenschaften einer Säure fehlen, dass er kein Merkmal von krystallinischem Bruche hat, und bei + 74° C. = 59,2° R. schmilzt. Die Elementaranalyse zeigte, dass er unverändertes Wachs sei. Aus seiner Auflösung in siedendem Alkohol setzte er sich in krystallinischen Flocken ab, und er liess sich leicht mit kaustischem Alkali zu einer Art Seife vereinigen.

Von Chlor wird das Wachs gebleicht. Von concentrirter Schwefelsäure wird es bei der Temperatur, wo es schmilzt, aufgelöst. Die Verbindung erstarrt beim Erkalten, verhält sich aber zu Wasser im Allgemeinen wie die Verbindungen der fetten Oele mit Schwefelsäure. Von Salpetersäure wird das Wachs nur sehr schwierig und nach längerer Digestion zersetzt, wobei Essigsäure und Oxalsäure als Producte auftreten. Ronalds (Berz. Jahresber. XXIII. 1844. 338.) zeigte dann, dass das Wachs, in Uebereinstimmung mit fetten Säuren, als Endproduct von der Einwirkung der Salpetersäure darauf Bernsteinsäure liefert.

Digitized by Google

Nach GERHARDT (ebend. XXIV. 469.) giebt das Wachs vor seiner endlichen Verwandlung in Bernsteinsäure Margarinsäure, Lipinsäure, Adipinsäure, Apoleïnsäure und Oenanthsäure, aber keine Korksäure, wogegen DESCHAMPS (ebend.) angiebt, eine Säure erhalten zu haben, welche der Korksäure ähnlich sei. Derselbe giebt ferner an, dass, wenn das Wachs mit mehr als 5 Th. Salpetersäure im Destillationsapparate behandelt werde, in dem Destillate Buttersäure enthalten sei. Er will auch bemerkt haben, dass sich buttersaures Kali bildet, wenn man Wachs mit Kalihydrat zusammenschmilzt.

Das gelbe Wachs ist vielfachen Verfälschungen unterworfen, als mit Ochererde, Erbsenmehl u. s. w. DELPECH hat Kartoffelstärkemehl bis auf $^2/_3$ des Gewichts gefunden. Eine solche Verfälschung verräth der Geschmack, die matte Farbe, das Zerbröckeln in krümlige Stücke, da das unverfälschte Wachs leicht in grössere Stücke zerspringt, und der erdige oder mehlige Satz im Seihezeuge, wenn man das geschmolzene oder in Terpenthinöl aufgelöste Wachs colirt. Ein mit Harz verfälschtes Wachs ist weniger spröde, hängt an den Zähnen an, und kalter Weingeist zieht die harzigen Theile aus. Eine Verfälschung mit Schwefel verräth Schwefelgeruch des erwärmten oder noch mehr des brennenden Wachses; auch wird ein Papier, welches damit überzogen ist, bei dem Lichte wie ein gestirnter Himmel glänzen.

Das Wachs macht nicht nur einen Bestandtheil fast aller Salben und Pflaster aus, sondern findet auch innerliche Anwendung, besonders bei der Ruhr, wo es im geschmolzenen Zustande mit erwärmtem Traganthschleime gemischt in flüssiger Form verordnet wird.

Das gelbe Wachs kann von den fremdartigen Theilen, welche von den gewürzhaften riechenden und färbenden Stoffen der Pflanzen herrühren, dadurch befreit und in weisses Wachs verwandelt werden, dass man es bei gelinder Wärme schmilzt, in dünnen Fäden auf eine Walze ausgiesst, welche wagerecht unter dem Wasser liegt und sich beständig um ihre Achse dreht. Auf diese Weise wird das Wachs in Körner oder Streifen zertheilt, und so setzt man es auf einem Rasenplatze, einen Schuh hoch von der Erde über ausgespannte Leinwand ausgebreitet, der freien Luft aus. Jeden Abend wird es schwach begossen, und man lässt es so lange der Einwirkung der Sonne und Kühle der Nacht ausgesetzt, bis es ganz weiss geworden ist. In diesem Zustande schmilzt es erst bei 193,5° C. = 155° R. und ist sehr trocken und zerreiblich; man schmelzt es daher mit etwas Talg oder mit etwas venetischem Terpenthine zusammen, um ihm wieder mehr Zusammenhang zu geben, und giesst es in runde Scheiben aus.

Das Bleichen des Wachses wird auch (Pharm. Centr.-Bl. 1840. 123.) durch Zusammenschmelzen von 8 Th. gereinigten gelben Wachses mit 1½ bis 2 Th. Terpenthinöl bewirkt, durch Erwärmung bis zu anfangender Einwirkung, Verdampfung des Oels und Aussetzen an das Sonnenlicht, wodurch in 6 bis 8 Tagen die Bleichung vollendet wird. SOLLY (Journ. f. prakt. Chem. 1841. XXII. 372.) hat folgende Methode als sehr vortheilhaft zur schnellen Bleichung des Wachses angegeben. Man schmilzt das Wachs in einem irdenen Gefässe bei gelinder Wärme, setzt eine kleine Quantität Schwefelsäure, die vorher mit ihrer doppelten Gewichtsmenge Wassers verdünnt worden ist, hinzu, und darauf salpetersaures Natron in kleinen Portionen nacheinander, während man das Ganze warm erhält und wohl umrührt, bis die daraus entwickelte Salpetersäure die gelbe Farbe zerstört hat und das Wachs farblos geworden ist. Man lässt es dann erkalten und schmilzt es aufs Neue über reinem Wasser, um freie Säure und schwefelsaures Natron daraus wegzunehmen.

Das gebleichte Wachs enthält weniger Kohlenstoff und dagegen mehr Sauer-

Digitized by Google

stoff als das ungebleichte; nach LEVY (Pharm. Centr.-Bl. 1845. 448.) besteht es nämlich aus 79,27 Kohlenstoff, 13,22 Wasserstoff und 7,51 Sauerstoff.

Zeichen für die Reinheit des weissen Wachses sind, dass es spröde, hart und fest ist, dass es mit einer Art von Geräusch zwischen den Zähnen zerspringt, nicht nach Talg riecht und schmeckt, und auf seidenes Zeug getröpfelt keinen Fettfleck hinterlässt. Eine Verfälschung mit Stearinsäure, wie sie bemerkt worden ist, wird theils dadurch erkannt, dass man beim Schütteln mit Aetzammoniak eine trübe Flüssigkeit erhält, theils aber und am besten dadurch, dass man klares Kalkwasser mit dem fein zertheilten Wachse bis zum Sieden erhitzt, wobei das Kalkwasser seine alkalische Reaction verliert, und die Flüssigkeit durch die entstandene talgsaure Kalkerde getrübt wird, wogegen das Kalkwasser mit reinem Wachse erhitzt klar bleibt.

* Cera Japonica. *Japanisches Wachs.*

Unter diesem Namen kommt schon seit mehreren Jahren eine Wachsart im Handel vor, über deren Ursprung man lange Zeit im Zweifel gewesen und der auch wohl jetzt noch nicht genügend aufgeklärt ist. Gewöhnlich wird angenommen, dass es von *Rhus succedanea L.*, einem in Japan einheimischen Baume aus der Familie der Anacardineen, stamme, und von dort über Amerika zu uns gebracht werde. BUCHNER (Repert. XLIV. 5 u. 13.) hält diese Ansicht für unwahrscheinlich, da der sehr billige Preis gegen diese Art der Gewinnung spreche, und glaubt vielmehr, dass es in Nordamerika selbst erzeugt, und nur deshalb mit dem Namen *Cera Japonica* belegt werde, um seinen wahren Ursprung und die Gewinnungsweise zu verdecken. Gleichzeitig suchte LANDERER (ebend. 1.) zu beweisen, dass das japanische Wachs animalischen Ursprungs und mit dem Fettwachse, Adipocine, identisch sei, was durch die Versuche von MÜLLER (ebend. 23.) widerlegt wurde. Jedenfalls aber scheinen verschiedene Wachsarten unter diesem Namen vorzukommen, wie dies aus dem abweichenden Schmelzpunkte und der verschiedenen Zusammensetzung der bisher untersuchten hervorgeht.

Die ersten Analysen dieser Substanz verdanken wir OPPERMANN, der zwei verschiedene Wachsarten untersuchte, von denen die eine aus Ostindien, die andere aus Amerika eingeführt war. Beide stimmten in ihrem Aeusseren sowohl unter sich, als auch mit dem im Handel bekannten überein, zeigten aber einige Abweichungen im Schmelzpunkte, indem das ostindische bei 50° C. = 40° R., das amerikanische bei 49,25° C. = 39,4° R. schmolz. Ersteres lieferte bei der Verbrennung 70,97 Kohlenstoff, 12,07 Wasserstoff und 16,96 Sauerstoff, das amerikanische dagegen 72,88 Kohlenstoff, 12,03 Wasserstoff und 15,09 Sauerstoff. Mit Aetznatronlauge behandelt liessen sich beide leicht verseifen, und durch Zersetzung der Seife mit Salzsäure wurde eine krystallisirbare, bei + 48° R. schmelzende Säure erhalten.

BRANDES (Archiv XXVII. 288.) kam zu dem Resultate, dass das japanische Wachs ganz aus Wachssäure bestehe, wie sie HESS durch Oxydation des Bienenwachses mittelst Salpetersäure erhalten hatte.

STAHMER (Annal. d. Chem. u. Pharm. XLIII. 1842. 335.) untersuchte ein japanisches Wachs, welches aus ziemlich grossen, runden, etwa einen Zoll dicken, auf der einen Seite gewölbten und mit kleinen Furchen versehenen Scheiben bestand, die sich beim längeren Liegen an der Luft mit einem dünnen, weissen, leicht abwischbaren Hauche überzogen. In der Consistenz war es etwas weicher und brüchiger wie das gebleichte Bienenwachs, dem es sonst in seinem Ansehen sehr ähnelt, auch fühlte es sich fettiger an, und hatte einen eigenthüm-

Digitized by Google

lichen mehr talgartigen Geruch. Zwischen den Fingern war es zäh und biegsam, und liess sich beim Kauen in ein grobes Pulver zertheilen. In heissem absoluten Alkohol löste es sich leicht und vollständig, die Auflösung erstarrte beim Erkalten zu einer Gallerte; von kaltem Alkohol wurde es dagegen fast gar nicht angegriffen. Noch leichter wie von Alkohol wurde es von erwärmtem Aether gelöst, woraus es sich beim Erkalten in Flocken wieder abschied. Es schmolz bei + 42° C. = 33,6° R., und erstarrte schon bei + 40° C. = 32° R.

Durch Zusammenschmelzen mit seinem halben Gewichte gepulverten Kalihydrats wurde eine harte, bröckliche, braune, in heissem Wasser leicht lösliche Seife erhalten, aus der beim Zersetzen mit Chlorwasserstoffsäure sich eine feste, brüchige, gelbe Säure abschied, die frei von Oelsäure und mit der aus dem Palmöle sich bildenden Palmitinsäure identisch war.

Bei der trocknen Destillation des Wachses entwickelte sich eine grosse Menge Acrolein, wodurch die Anwesenheit des Glyceryloxydes in demselben dargethan war, welches auch bei der Verseifung mit Bleioxyd als ein gelblicher, zäher, süssschmeckender Syrup erhalten wurde. Das japanische Wachs ist mithin ein wahres Fett, und als palmitinsaures Glyceryloxyd zu betrachten.

Die abweichenden Angaben von LEVY (Pharm. Centr.-Bl. 1845. 449.) über ein Wachs aus China, welches ebenfalls von *Rhus succedanea* abgeleitet wird, deuten darauf hin, dass eine andere Wachsart vorgelegen hat. Dieses Wachs hatte das Ansehn des Wallraths, war krystallisirbar, von schöner, weisser Farbe, und schmolz bei + 82,5° C. = 66° R. In kochendem Weingeiste und Aether löste es sich schwer, aber leicht in rectificirtem Petroleum. Bei der trocknen Destillation geht ein weisser Körper über von unveränderter Zusammensetzung. Beim Kochen mit Kalilauge wird es verseift, wobei aber, wie bei gewöhnlichem Wachse, kein Glyceryloxyd erzeugt wird. Es besteht aus $C^{72}H^{72}O^{4}$ = 6700,0; Kohlenstoff 80,59, Wasserstoff 13,43, Sauerstoff 5,97. Beim Zusammenschmelzen mit Kalikalk entweicht Wasserstoffgas, und man erhält aus der Kaliverbindung eine weisse krystallisirte Säure, wie aus dem Bienenwachse, welche bei + 80° C. = 64° R. schmilzt, und $C^{72}H^{72}O^{6}$ = 6900,0 ist; Kohlenstoff 78,26, Wasserstoff 13,04, Sauerstoff 8,69.

Cerasa acida. *Saure Kirschen.*

(Prunus Cerasus L. Rosaceae Amygdaleae.)

Cerasa acida siccata. *Trockne saure Kirschen.*

Prunus Cerasus LINN. *Der gemeine Sauer-Kirschbaum.*
Abbild. Cerasus acida BORKH. Pl. med. 345. 346.
Syst. sexual. Cl. XII. Ord. 1. Icosandria Monogynia.
Ord. natural. Rosaceae-Amygdaleae.

Dieser Baum, welcher ursprünglich im Orient wild wächst und zuerst durch LUCULLUS gegen das Jahr 680 von Cerasunte im Pontus nach Italien gebracht wurde, wird jetzt auch in Europa und fast durch ganz Deutschland gezogen. Er wird 20—25 Fuss hoch, der Stamm kann eine Dicke von 4—6 Fuss erreichen. In 25 Jahren erreicht er seine Vollkommenheit; er zeichnet sich durch seine hängenden Zweige aus.

Der Stamm ist gerade und schlank, hat zahlreiche Aeste und ist mit einer grauen, glatten, glänzenden, inwendig röthlichen Rinde bedeckt, das Holz roth und zu Drechslerarbeit gesucht. Die Blätter sind abwechselnd, gestielt, zuge-

Digitized by Google

spitzt, an den Rändern sägeförmig gezähnt, auf beiden Seiten glatt, oben glänzend und von fester Substanz. Die weissen gestielten Blüthen bilden Büschel oder Sträusser, die am Grunde von Blüthenknospenschuppen umgeben sind. Der glockenförmige Kelch mit kurzen und zugerundeten Lappen fällt leicht ab. Die Blumenkrone besteht aus fünf grossen, rundlichen, rosenförmig geöffneten und im Kelche befestigten Blumenblättern. Die 20—30 pfriemenförmigen Staubfäden haben zweilappige kurze Staubbeutel. Die Frucht, eine Steinfrucht, ist glatt, kugelrund, fleischig, von lebhaft rother Farbe und mit einer Längsfurche bezeichnet.

Die Blüthezeit ist April und Mai mit dem Ausbruche der Blätter. Die Früchte reifen im Juni bis August.

Von den mancherlei Kirscharten werden nur die sauren Kirschen zum Arzneigebrauche angewendet. Sie haben bei der Reife eine dunkelrothe Farbe und ein sehr sauer schmeckendes Fleisch mit einem bluthrothen Safte; sie enthalten einen rundlich-länglichen, zugespitzten, etwas gedrückten, mit einem hervorstehenden Rande versehenen Stein, der einen öligen, bitterlich schmeckenden Kern einschliesst.

Der ausgepresste Saft der Kirschen wird zur Bereitung des Kirschsyrups, die Kerne oder die ganzen getrockneten Kirschen aber werden zum Kirschwasser gebraucht.

Ceratum cetacei. *Wallrathcerat.*

(Emplastrum Spermatis Ceti. *Wallrathpflaster.* Ceratum labiale album. *Weisse Lippenpomade.*)

Nimm: *weisses Wachs,*
Wallrath,
Mandelöl, von jedem *gleiche Theile.*

Geschmolzen werden sie in Papierkapseln ausgegossen, und erkaltet in Täfelchen zerschnitten und aufbewahrt.

Es muss weiss und nicht ranzig sein.

Wenn dieses Cerat als Lippenpomade gebraucht werden soll, so pflegt man ihm durch einige Tropfen Citronen- oder Bergamottöl etwas Wohlgeruch zu ertheilen.

Ceratum Cetacei rubrum. *Rothes Wallrathcerat.*

(Ceratum labiale rubrum. *Rothe Lippenpomade.*)

Nimm: *Mandelöl anderthalb Unzen,*
weisses Wachs eine Unze,
Wallrath eine Drachme.

Sie werden geschmolzen und mit einem Stückchen *Alkannawurzel* gefärbt, bis sie eine angenehme Farbe angenommen haben. Colire und setze hinzu:

Citronenöl,
Bergamottöl, von jedem *zwölf Tropfen.*

Digitized by Google

Dann giesse in papierne Kapseln aus, schneide die erkaltete Masse in Täfelchen und dispensire sie.

Zur Erhöhung der Farbe pflegte man sonst etwas Essig zuzusetzen und nachher in einem zinnernen Pfännchen so lange gelind zu kochen, bis alle Flüssigkeit wieder verdampft war.

Dieses Cerat muss eine angenehme rothe Farbe und einen angenehmen Geruch besitzen.

Ceratum Resinae burgundicae. *Burgundisches Harzcerat.*

(Ceratum Resinae Pini s. Emplastrum citrinum.)

Nimm: *gelbes Wachs zwei Pfund,*
burgundisches Harz ein Pfund,
Hammeltalg,
gemeinen Terpenthin, von jedem *ein halbes Pfund.*

Geschmolzen werden sie in Papierkapseln ausgegossen, dann nach dem Erkalten zerschnitten und aufbewahrt.

Es sei von gelber Farbe.

Die drei ersten Substanzen werden erst für sich geschmolzen, dann der Terpenthin zugesetzt und das Ganze durch Werrig gegossen. Diese Mischung wird auch bisweilen als Baumwachs (*Cera arborea*) verlangt, wo man ihr dann durch etwas pulverisirte Kurkume eine hellere Farbe zu ertheilen pflegt.

* Cereoli plumbici. *Bleibougies.*

(Cereoli saturnini s. mitigantes.)

Nimm: *gelbes Wachs sechs Unzen.*

Nach dem Schmelzen mische unter anhaltendem Umrühren hinzu:

Bleiessig zwei Drachmen.

Nachdem sie vom Feuer entfernt worden, tauche feine Leinwand hinein, woraus nach den Regeln der Kunst Bougies gemacht werden, von glatter Oberfläche und passender Gestalt.

* Cereoli simplices. *Einfache Bougies.*

(Cereoli exploratorii.)

Nimm: *gelbes Wachs sechs Unzen,*
Baumöl eine Unze.

Schmelze, und nach gelinder Verdampfung der Feuchtigkeit werden Bougies gemacht, wie oben.

Man muss das Wachs vor dem Schmelzen von allem anhängenden Schmuze rein schaben, oder es nach dem Schmelzen durchgiessen. Durch die klare geschmolzene Masse werden dann feine Leinwandstreifen durchgezogen, mit der

Digitized by Google

Sorgfalt, dass dieselben gleichförmig getränkt, nicht aber an verschiedenen Stellen verschieden dick überzogen werden. Diesen Leinwandstreifen giebt man am besten die Gestalt einer geraden, oben abgestumpften Messerklinge, die man auch etwas schräg zulaufend machen kann, von 8—12 Zoll Länge und ungefähr 1—2 Zoll Breite, rollt sie auf einer glatten, recht reinen Platte, die im Winter gelind erwärmt sein muss, von der den geraden Rücken vorstellenden Seite anfangend, auf, und sucht sie durch wiederholtes Rollen und Drücken mit der Hand oder einem glatten Brettchen in derselben Richtung so fest wie möglich zu machen.

Gewöhnlich werden jetzt die Bougies aus Darmsaiten angefertigt, und nach Stickel verfährt man hierbei am besten folgendermassen: man spannt die Darmsaiten zwischen zwei Balken oder Haken straff an und säubert sie zuvörderst durch Reiben mit Bimstein von den oft daran vorkommenden Fäserchen. Hierauf erwärmt man die vorher zusammengeschmolzene Wachsmasse auf einer Spirituslampe, und giesst sie nun in kleinen Antheilen auf ein mit der linken Hand nahe unter die Darmsaiten gehaltenes wollenes Läppchen, und trägt nach und nach unter schnellem Reiben die nöthige Masse auf die Saiten auf, wodurch man Bougies von sehr glatter Oberfläche erhält.

Die Bougies sind lange, dünne, zuweilen allmählig spitzer zulaufende Cylinder. Sie müssen völlig rund, fest, glatt und durchaus eben sein, an ihrem dicksten Ende die Dicke einer Schreibfeder haben, jedoch in verschiedener Dicke zum Auswählen vorräthig gehalten werden. Man hat auch besonders darauf zu sehen, dass bei der Bereitung nicht etwas von der Wachsmasse an der Spitze hängen bleibe, welches bei dem Gebrauche in der Harnröhre zurückbleiben könnte.

Die Bougies werden bei Krankheiten der männlichen Harnröhre gebraucht.

Cerussa. *Bleiweiss.*

Zusammenhängende, zerreibliche, weisse Massen, die Finger abschmutzend, schwer, aus kohlensaurem Blei und auch Bleihydrat gemischt. Es wird in chemischen Fabriken nach verschiedenen Weisen bereitet. Man sehe darauf, dass es nicht durch andere Metalle verunreinigt, noch mit Kreide, schwefelsaurem Baryt, Gips und andern fremdartigen Substanzen gemischt sei, Bewahre es vorsichtig auf.

Das Bleiweiss war schon den älteren Griechen bekannt, später führt Plinius das Rhodische Bleiweiss als sehr berühmt an.

Eine dem Bleiweisse ähnliche Verbindung aus Bleioxyd und Kohlensäure kommt als Weissbleierz natürlich vor in meistens weissen, glänzenden Krystallen, das im Handel vorkommende Salz wird aber in Fabriken bereitet. Früher geschah dieses beinahe ausschliesslich in Venedig, dann in Holland, jetzt aber wird das Bleiweiss in mehreren Ländern, wie in England, Deutschland, Frankreich u. s. w. bereitet.

Man unterscheidet im Handel zwei Sorten Bleiweiss, nach den verschiedenen im Grossen befolgten Fabrikationsmethoden, nämlich das holländische und das französische Bleiweiss, die einige Abweichungen wahrnehmen lassen.

Das holländische Bleiweiss wird wieder nach verschiedenen Methoden bereitet, jedoch stützen diese sich sämmtlich auf die Thatsache, dass metallisches Blei in einer Temperatur von 37,5—50° C. = 30—40° R. bei Gegen-

Digitized by Google

wart von Sauerstoffgas, Kohlensäuregas und meistens von Essigdämpfen allmählig in kohlensaures Bleioxyd mit einer Beimengung von Bleioxydhydrat umgewandelt wird. Die ältere, eigentlich holländische Methode besteht darin, dass Blei in einem eisernen Kessel geschmolzen und zu Platten von 4 Fuss Länge, 4 Zoll Breite und $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ Linie Dicke ausgegossen wird, und dass man diese Platten locker zusammenrollt, so dass sich die Flächen nicht berühren. Jede Bleiplatte wird nun in einen, aus gutem Töpferthone angefertigten, sorgfältig glasirten Topf, Calcinirtopf, gebracht, in welchem 5 Zoll vom Boden $\frac{1}{2}$ Zoll lange Hervorragungen, Zapfen, angebracht sind, so dass die darauf gestellte Bleiplatte von dem in den untern Theil des Topfes hineingeschütteten starken Essig, dem man noch gährungsfähige Zusätze beigemischt hat, nicht berührt wird. Die so vorgerichteten Calcinirtöpfe werden nun in einen mit frischem, fest eingestampftem Pferdemiste angefüllten Verschlag, Looge, eingesetzt, und noch mit Pferdemist bedeckt. In dem genügend angefeuchteten Miste tritt dann nach 3 bis 4 Tagen die Gährung ein, jedoch so langsam, dass die dadurch erzeugte Wärme nicht 37,5—50° C. = 30—40° R. übersteigt, und muss dieselbe, wenn sie bis 62,5—75° C. = 50—60° R. steigen sollte, durch Begiessen des Mistes mit Wasser gemindert werden. Bei gehörig geregelter Temperatur kann nach der fünften oder sechsten Woche zur Entleerung der Looge geschritten werden, was mit der gehörigen Vorsicht geschehen muss, damit kein Mist in die Töpfe hineinfalle. Man findet dann, bei gutem Verlaufe der Calcination, die Rollen mit einer gewöhnlich messerrückendicken Schicht von Bleiweiss bekleidet, das locker an dem noch vorhandenen metallischen Blei anhängt, und nur selten kommen von Essigdämpfen und aus dem gährenden Miste eingedrungener Kohlensäure ganz durchfressene Rollen vor. Das rohe Bleiweiss ist meist schön weiss, und nur hie und da gelblich oder auch ganz schwarz von eingedrungenem Schwefelwasserstoffe. Die Flüssigkeit in den Töpfen ist gewöhnlich ganz verschwunden. Sämmtliche Rollen werden nun auf einem Marmortische oder steinernen Platte einzeln aufgerollt, wobei die Bleiweissschicht zum Theil von selbst abfällt, zum Theil vermittelst eines hölzernen Hammers abgeschlagen wird. Die Arbeit muss mit der grössten Vorsicht ausgeführt werden, damit die schwarz gewordenen Stellen sorgfältig abgesondert, auch die Arbeiter vor dem Einathmen des schädlichen Bleiweissstaubes möglichst geschützt werden.

Nach einer andern, besonders im südlichen Deutschland üblichen Methode wird das Bleiweiss durch geheizte Kammern bereitet. Es werden nämlich statt der Calcinirtöpfe gut verpichte Kasten von Holz angewendet, die in einem heizbaren, gegen Witterungswechsel geschützten Locale aufgestellt werden. Da die Essigdämpfe allein das metallische Blei nicht in kohlensaures Bleioxyd umwandeln können, so müssen solche Räume neben Luft auch Kohlensäure oder dieselbe entwickelnde Substanzen enthalten. Zu dem Ende muss mindestens der zu verwendende Essig mit Beimischungen versehen sein, die theils durch geistige theils durch faulige Gährung zur Entstehung von Kohlensäure Anlass geben. Das Blei wird hierzu in Platten von 4 Fuss Länge, 8 Zoll Breite und $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ Linie Dicke ausgegossen; diese werden in der Mitte zusammengebogen, und auf Latten in die mit geeigneten Gerüsten versehenen Calcinir- oder Sauerkasten, 3 Zoll von einander abstehend, aufgehängt. Auf den Boden dieser Kasten giesst man so viel guten Essig, der mit Bierhefe, Branntwein und Kartoffelstärke vermischt ist, dass die Enden der Bleiplatten 3 bis 4 Zoll davon abstehen. Die so beschickten Kasten werden mit Holzdeckeln versehen, die aus mehreren Stücken bestehen, und durch Verspriessung zusammengehalten werden. Jeder Kasten enthält 33 bis 40 Centner Bleiplatten, und da meistens 8 solcher Kasten in einem Locale aufgestellt werden, so kommen 250 bis 300 Centner Blei zur

Digitized by Google

gleichzeitigen Verkalkung. Die Erwärmung des Locals geschieht durch von Aussen heizbare um die Kasten herumgeführte Kanäle, die sich in blechernen Röhren endigen. Mit der Heizung wird erst nach dem zweiten Tage und so allmählig begonnen, dass erst am siebenten Tage das Thermometer auf 25° C. = 20° R. steigt. In der zweiten Woche erhebt man die Temperatur auf 30°, in der dritten auf 35°, und in den drei letzten Wochen auf 40° R. Nach der sechsten Woche wird die Heizung eingestellt, und einige Tage darauf zur Lüftung des Locals geschritten, worauf die Kasten geöffnet und entleert werden.

Gehen wir nun zu dem chemischen Hergange dieser Darstellungsmethode über, so hat man zwar eine Zeitlang angenommen, dass der Essig allein sowohl den Sauerstoff als die Kohlensäure liefere, und dass das Bleiweiss um so schöner ausfalle, je vollständiger die Luft hierbei ausgeschlossen sei, allein diese Annahme war eine unrichtige. Denn wollte man auch annehmen, dass die langsam sich verflüchtigende Essigsäure = $C^4H^3O^3$, bei ihrer Einwirkung auf metallisches Blei eine ähnliche Zersetzung wie bei der trocknen Destillation der essigsauren Salze erleide, nämlich in Aceton, C^3H^3O, und Kohlensäure, CO^2, so fehlt nicht allein der zur Oxydation des Bleies erforderliche Sauerstoff, sondern es würden auch zur Bildung von 1 Centner Bleiweiss beinahe 10 Centner Essig nöthig sein, wogegen man in der Wirklichkeit mit 30 Pfunden ausreicht. Liebig (Handwörterbuch d. Chem. 1842. I. 836.) und auch Pelouze (Journ. f. prakt. Chem. 1842. XXV. 486.) haben in Folge des obigen Umstandes gezeigt, dass der Essig blos vermittelnd wirke, während die Kohlensäure in den Mistbädern von dem gährenden Miste, hauptsächlich aber von den dem Essig in grosser Menge zugesetzten organischen Substanzen geliefert werde, der Sauerstoff der Luft aber die Oxydation des Bleies bewirke. Der Essig befördert die Oxydation des Bleies, und bildet zugleich basisch essigsaures Bleioxyd, welches sich von dem Metalle abhebt, wodurch die Berührung des letzteren mit der Luft und den Essigdämpfen erneuert wird. Das basisch essigsaure Bleioxyd aber wird durch die vorhandene Kohlensäure zersetzt, und zwar in Bleiweiss und neutrales essigsaures Bleioxyd, so dass der ganze Prozess offenbar derselbe ist, wie, nach der französischen Methode, bei dem Fällen einer basisch essigsauren Bleioxydauflösung durch Kohlensäure. Hochstetter (Journ. f. prakt. Chem. XXVI. 338.) hat denn auch durch unmittelbare Versuche die Richtigkeit dieser Theorie im Ganzen bestätigt, indem fein zertheiltes Blei mit schwachem Essig befeuchtet in einer Flasche bei + 30—40° C. = 24—32° R. Temperatur erhalten bei völlig abgehaltenem Luftzutritte die hineingeleitete Kohlensäure nicht aufnehmen, sich auch nicht in Bleiweiss umbilden konnten, welches sogleich erfolgte, als der atmosphärischen Luft der Zutritt gestattet wurde. Ferner wurde fein zertheiltes Blei in einer kohlensäurefreien Atmosphäre 10 Tage lang den Essigdämpfen ausgesetzt, wobei die zunächst den Essigdämpfen ausgesetzten Bleitheilchen sich zwar mit weissen Ausblühungen bedeckten, indessen lösten sich diese in reinem Wasser fast ohne Trübung auf, und waren demnach neutrales essigsaures Bleioxyd. Die Essigsäure giebt also weder den Sauerstoff noch die Kohlensäure her, welche zur Umbildung des metallischen Bleies in Bleiweiss erforderlich sind, sondern diese müssen aus andern Quellen zugeführt werden.

Da, wie oben erörtert worden, das sich bildende basisch essigsaure Bleioxyd bei Mitwirkung der Kohlensäure in Bleiweiss und in neutrales essigsaures Bleioxyd zerfällt, so muss das auf diese Weise bereitete Bleiweiss immer mehr oder weniger von dem letzteren Salze enthalten, was auch in der That der Fall ist, und die grösste Menge davon, die Hochstetter gefunden hat, betrug 12 Procent, bei andern Sorten Bleiweiss nur 2 Proc., in selbstbereitetem 4,12 Proc. Dass die Menge des neutralen essigsauren Salzes im Bleiweisse nicht grösser

Digitized by Google

ist, erklärt sich dadurch, dass das neutrale Salz in Berührung mit Bleioxyd grösstentheils zu basischem wird, welches wieder dieselbe Zersetzung erleidet. Indessen befindet sich das neutrale Salz mit dem Bleiweisse in dem innigsten Gemenge, und kommt nicht mit dem unzersetzten Blei in Berührung; es ist aber anderntheils bekannt, dass das neutrale essigsaure Bleioxyd in der wenig Kohlensäure enthaltenden atmosphärischen Luft bei gewöhnlicher Temperatur sich allmählig zersetzt, und beim Auflösen in Wasser Bleiweiss hinterlässt, was dann bei erhöhter Temperatur in einer an Kohlensäure sehr reichen Atmosphäre noch vielmehr erfolgen muss. Es entweichen Essigsäuredämpfe, und Kohlensäure wird aufgenommen, um unlösliches Bleiweiss zu bilden. Nothwendig hierbei ist eine mit Wassergas gesättigte Atmosphäre, denn in Ermangelung desselben findet keine Kohlensäureaufnahme statt, obgleich das neutrale Salz Essigsäure verliert; selbst das basische Salz bleibt in Berührung mit Kohlensäure ohne Feuchtigkeit unverändert. Der Feuchtigkeitszustand der die Bleiplatten umgebenden Atmosphäre ist daher von grossem Einflusse auf den Prozess der Bleiweissbildung, und bedingt den verschiedenen Gehalt der Bleiweisssorten an neutralem essigsauren Bleioxyde.

Die Bleiweissbildung nach obigen beiden Methoden ist also abhängig 1) von der Bildung eines basisch essigsauren Bleioxydes, 2) von der Zersetzung dieses Salzes durch Kohlensäure in Bleiweiss und in neutrales essigsaures Bleioxyd und 3) von der Zersetzung des letztern durch Kohlensäure unter Mitwirkung von Wasserdämpfen, indem Essigsäure entweicht, und sich ebenfalls Bleiweiss bildet.

Noch ein anderes Verfahren befolgt man zu Birmingham in England. Englisches Blei wird in einem Kessel geschmolzen, und fliesst von da auf die Sohle eines grossen Flammenofens, welchem ein Gebläse beständig Luft zuführt. Das Blei zertheilt sich, bietet der Luft eine grosse Oberfläche dar, oxydirt sich und fliesst zu einer Rinne, deren Seitenwände mit kleinen Oeffnungen durchbohrt sind, durch welche die Bleiglätte abfliesst, während das schwerere Silber aus dem Blei auf dem Boden der Rinne bleibt. Die sehr zertheilte Glätte, die man auf diese Weise erhält, wird mit $^1/_{100}$ ihres Gewichts in Wasser aufgelöstem essigsauren Bleioxyde befeuchtet, und zuletzt in horizontale Tröge gebracht, die oben verschlossen sind, unter einander aber in Verbindung stehen. In diesem Zustande wird durch sie ununterbrochen ein Strom Kohlensäuregas, aus verbrennenden Coaks entwickelt, geleitet. Durch Gebläse wird ein hinreichender Druck hervorgebracht, um das Gas durch Röhren, welche durch Wasser kalt gehalten werden, bis zu der Glättemasse zu treiben, welche davon in allen Theilen durchdrungen wird, wobei noch das Oxyd durch Krücken, die durch eine Dampfmaschine bewegt werden, beständig umgerührt wird. Hierdurch wird ein Bleiweiss von grosser Weisse erhalten, es deckt gut und ist ebenfalls amorph, wie die vorigen, und zeigt nicht Krystalltheilchen, wie das auf nassem Wege gewonnene.

Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene rohe Bleiweiss wird dann zerdrückt, durchgesiebt, in reines Wasser eingerührt, und einer Art Schlämmoperation, unter öfters erneuertem Wasser, unterworfen. Die ersten Waschwasser werden gewöhnlich auf Bleizucker oder zur Darstellung von chromsaurem Bleioxyd benutzt. Das ausgewaschene Bleiweiss wird dann noch auf sogenannten nassen Mühlen gemahlen, bis es einen dicklichen zarten Brei darstellt, der aufs Neue mit vielem reinen Wasser ausgewaschen wird, so dass zuletzt ein von Luftblasen völlig freier, dichter Bodensatz gewonnen wird. Die besten Sorten dieses Bleiweisses werden dann noch in einigen Fabriken durch einen geringen Zusatz eines Bindemittels, arabisches Gummi oder Stärkegummi,

Digitized by Google

zur Masse gemacht, die man in unglasirte irdene Formen füllt, in welchen man es lufttrocken werden lässt, so dass es sich aus den Formen leicht herausnehmen und nachher bei einer Temperatur von 25° C. = 20° R. weiter austrocknen lässt; es kommt im Handel unter dem Namen Kremser-Weiss vor. In manchen Fabriken wird auch dasjenige Bleiweiss, welches von Bleirollen oder Bleiplatten abstammt, die durch und durch verkalkt wurden, und dabei schön weiss sind, als eine besonders vorzügliche Sorte, gewöhnlich unausgewaschen, unter dem Namen Schieferweiss oder Silberweiss in den Handel gebracht.

Das auf diese Weise dargestellte Bleiweiss ist, abgesehen von andern Beimischungen, nicht reines kohlensaures Bleioxyd, sondern es enthält auch Bleioxydhydrat. MULDER (Pharm. Centr.-Bl. 1840. 100.) zeigte zuerst, dass das reine Bleiweiss des Handels durchschnittlich 2 Proc. Wasser enthält, dass ausserdem sich eine geringe Menge von essigsaurem Bleioxyde, schwefels. Bleioxyde und Chlorblei darin findet, und endlich, dass das holländische Bleiweiss noch Schwefelblei und metallisches Blei enthält. HOCHSTETTER (a. a. O.) fand die meisten Bleiweisssorten, wenn sie mit Wasser ausgewaschen worden, nach der Formel zusammengesetzt: $2\dot{P}b\ddot{C} + \dot{P}b\dot{H}$, d. h. aus 86,37 Bleioxyd, 11,31 Kohlensäure und 2,32 Wasser. In anderen Proben Bleiweiss stieg der Kohlensäuregehalt bis auf 15 Proc., und hier lässt sich die Formel $7\dot{P}b\ddot{C} + \dot{P}b\dot{H}$ annehmen, denn diese giebt 84,60 Bleioxyd, 14,55 Kohlensäure und 0,85 Wasser. Indessen ist diese wie andere mit nahekommenden Verhältnissen nicht für constante Verbindungen anzusehen, sondern wohl nur als Gemenge von $2\dot{P}b\ddot{C} + \dot{P}b\dot{H}$ mit $5\dot{P}b\ddot{C}$ oder weniger. Auch BETTE (Annal. d. Pharm. 1840. XXXIII. 251.), der das Kremser-Weiss für eine Verbindung von $\dot{P}b\ddot{C} + \dot{P}b^2\ddot{C}$ erklärt hatte, fand bei späteren Versuchen in demselben 85,25 Bleioxyd, 12,65 Kohlensäure und 2,10 Verlust. Ebenso haben LINK (ebend. 1845. XLVI. 232.) 2 Sorten holländisches Bleiweiss, und BOOR (Jahrb. f. Pharm. 1845. XI. 235.) das in Oestreich fabricirte Bleiweiss nach der Formel $2\dot{P}b\ddot{C} + \dot{P}b\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden.

Das französische (krystallinische) Bleiweiss.

Die Fabrikation desselben beruht auf der Thatsache, dass eine Auflösung des basisch essigsauren Bleioxyds, wie auch selbst das nur feuchte Salz, durch zuströmendes Kohlensäuregas in neutrales kohlensaures Bleioxyd, neutrales essigsaures Bleioxyd und freie Essigsäure zerlegt wird. Auf diese von THENARD behufs der Fabrikation von Bleiweiss hervorgehobene Thatsache gestützt, wurde in Frankreich die erste Fabrik darnach von ROARD ausgeführt.

Käufliche oder besonders in der Fabrik bereitete Bleiglätte wird in eingemauerten kupfernen Kesseln mit flachem und aufsitzendem Boden, so dass nur die Seitenwände beim Erwärmen vom Feuer bestrichen werden, mit destillirtem Essig oder einer seinem Gehalte an Essigsäure entsprechenden Auflösung von Bleizucker 1½ bis 2 Stunden lang unter beständigem Umrühren und bleibendem Ueberschusse an Glätte erwärmt (12 Pfund Bleizucker in 100 Pfund Wasser aufgelöst und 14½ Pfd. Glätte), worauf nach einiger Ruhe die helle Flüssigkeit abgezogen, von Neuem Bleizuckerauflösung und Glätte in den Kessel geschüttet, digerirt und wie vorhin verfahren wird. Die gewonnene Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyde wird in einen Kasten gebracht, der etwa zur Hälfte davon angefüllt ist, und nun Kohlensäuregas hineingeleitet. Die hierzu erforderliche Kohlensäure wird am wohlfeilsten aus gährenden Mischungen (zu 1 Ohm Branntwein fällt soviel Kohlensäure ab, dass nahe an 9 Centner Bleiweiss dadurch gewonnen werden können) oder durch Verbrennen von Coaks oder ausgeglüh-

Digitized by Google

ten Holzkohlen, oder, was wohl noch theurer zu stehen kommt, aus Kalkstein, Kreide, durch Schwefelsäure oder Salzsäure entwickelt. Die Kohlensäure muss vorher gewaschen und dann in möglichst vielfache Berührung mit der Bleisolution gebracht werden, was am besten durch eine hydraulische (Archimedische) Schnecke von Holz geschieht, welche mittelst einer ausserhalb des Kastens angebrachten Kurbel langsam um ihre Axe bewegt wird. Die sich drehende Schnecke fasst die über der Flüssigkeit stehende kohlensäurehaltige Luft, kurz darauf Flüssigkeit, beim zweiten Umgange wieder Kohlensäure, u. s. w. Die Kohlensäure wird ziemlich rasch absorbirt, das basisch essigsaure Bleioxyd dadurch auf die angegebene Weise zersetzt, und die Flüssigkeit bald durch das ausgeschiedene kohlensaure Bleioxyd weiss getrübt. Den der Kohlensäure beigemischten Gasarten, die demnach nicht absorbirt werden, muss ein Ausgang gestattet werden. Sobald die Flüssigkeit in dem Kasten Lackmuspapier stark röthet, wird der Kasten ausgeleert, mit neuem Bleiessig gefüllt, und wie vorhin verfahren. Die ausgeleerte stark getrübte Flüssigkeit lässt man in der Ruhe sich absetzen, zieht die klare Flüssigkeit, saure essigsaure Bleioxydauflösung, ab, verwandelt sie durch Digestion mit Bleiglätte wieder in Bleiessig, u. s. w. Der gesammelte Niederschlag wird mit reinem Wasser wiederholt ausgewaschen, und giebt das sogenannte französische Bleiweiss. Dasselbe ist sehr schön zart und weiss, erhärtet aber nie so fest, als das amorphe holländische Bleiweiss. Hieran kann die krystallinische Beschaffenheit seiner Theilchen, dann aber auch der Umstand Schuld sein, dass es in kleineren Wassertheilchen aus der Auflösung niedergeschlagen wird, und dadurch eine voluminösere Beschaffenheit annimmt. Gewiss ist, dass ein Anstrich mit diesem gefällten Bleiweisse durchscheinender und dünner ist, als ein solcher mit holländischem Bleiweisse, nicht so gut deckt, wie dieses, so dass ein auch zwei Anstriche mehr mit ersterem gemacht werden müssen, als mit letzterem. Hierin ist der Grund zu suchen, dass das gefällte Bleiweiss bis jetzt bei uns keinen Eingang gefunden hat, obgleich die Fabrikation desselben weit bequemer, wohlfeiler, und der Gesundheit der Arbeiter weniger nachtheilig ist, als die des amorphen Bleiweisses.

Das im Handel vorkommende Bleiweiss ist häufig, das holländische fast immer, verfälscht mit Schwerspath, Gips oder Kreide. Erstere beide bleiben bei der Auflösung in Salpeter- oder Essigsäure, die aber verdünnt angewandt werden müssen, zurück, letztere Verfälschung erkennt man auf die Weise, dass man die salpetersaure Auflösung zur Trockne abdampft, und den Salzrückstand mit Alkohol behandelt; nur die salpetersaure Kalkerde ist in Alkohol löslich, und wird wieder beim Verdampfen des Alkohols als Rückstand erhalten.

Man erkennt diese Verfälschung aber auch, wenn die concentrirte Auflösung des verdächtigen Bleiweisses mit Salzsäure oder Kochsalzauflösung versetzt wird, wodurch das Blei als Chlorblei bis auf einen kleinen Hinterhalt gefällt wird; hinterlässt nun die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit beim Abdampfen ein zerfliessliches Salz, salzsauren Kalk, so enthielt das Bleiweiss Kreide. Schlägt man aus der salpetersauren Auflösung das Bleioxyd mit Ammoniak nieder, so bleibt der Kalk aufgelöst und wird dann durch kohlensaures und oxalsaures Kali als ein weisser Niederschlag gefällt. Derselbe Niederschlag wird durch kohlensaures Kali gebildet werden, wenn vorher das Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt worden. Es sollen auch weissgebrannte Knochen dem Bleiweisse beigemischt werden. Diese Verfälschung wird dadurch erkannt, dass das zur Fällung angewandte Ammoniak sich mit der Phosphorsäure aus den Knochen verbindet und aufgelöst bleibt. Wird die Auflösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand geglüht, so bleibt zuletzt verglaste Phosphorsäure zurück. 40 Th. Phosphorsäure zeigen 100 Th. weissgebrannte Knochen an. Bisweilen kommt

Digitized by Google

schwefelsaures Bleioxyd anstatt Bleiweiss im Handel vor; dieses unterscheidet sich sogleich durch seine Unauflöslichkeit in Salpetersäure, und dadurch, dass es mit Schwefelammonium befeuchtet schwarz wird. Aschoff hat auch ein Bleiweiss von schönem Ansehen kupferhaltig gefunden, was durch die blaue Farbe des mit dem Bleiweisse digerirten Ammoniaks erkannt wird.

In der Pharmacie wird das Bleiweiss vorzüglich zur Bereitung von Bleipflastern und Bleisalben, bisweilen auch äusserlich als Pulver gebraucht, und es darf nur das reinste Bleiweiss zum Gebrauche gezogen werden. In der Technik dient es als Malerfarbe, und das Bleiweiss ist die einzige weisse Farbe, die man in der Oelmalerei braucht, wobei es aber sowohl für den Farbenreiber als für den Maler grosse Beschwerden nach sich zieht. Hauptsächlich wirkt es auf das Verdauungssystem und verursacht eine Krankheit, die unter dem Namen der Malerkolik bekannt ist, und welche endlich, wenn sie öfters wiederkehrt, die Gesundheit der daran Leidenden gänzlich untergräbt. Aus demselben Grunde ist auch die äusserliche Anwendung in Pulverform zum Bestreuen der beschädigten Haut bei Kindern gefährlich.

Cetaceum. *Wallrath.*

(Sperma Ceti.)

[Physeter macrocephalus L. Mammalia Cetacea.]

Eine talgartige, härtliche, blendend weisse, etwas durchscheinende, glänzende, blättrige, im Anfühlen schlüpfrige Materie, von mildem Geschmacke, geruchlos, bei einer Wärme von 50° C. schmelzend, in heissem Weingeiste und in Aether auflöslich. Er wird aus oberhalb des Hirnschädels befindlichen Höhlungen und aus unter der Haut laufenden Gängen des Körpers von dem obengenannten Physeter erhalten.

Physeter macrocephalus Linn. *Gemeiner Pottfisch; Pottwal; Cachelot.* Abbild. Brandt und Ratzeburg Getreue Darstell. Heft III. Taf. 12.

Der gemeine Pottfisch, dessen schon bei Ambra Erwähnung geschehen ist, gehört zu der Classe der Säugethiere (*Mammalia*), zur Ordnung der Wallfischartigen (*Cetacea*) und zur Familie der Wale (*Ceti*). Er bewohnt gewöhnlich die Meere in der Nähe der Pole, und wird nur selten, wahrscheinlich in Folge von Wanderungen, in den gemässigten Zonen angetroffen. Er findet sich seltner in den nördlichen, häufiger in den südlichen Meeren, in dem indischen Archipelagus, besonders um die Molukken, wo bei der Insel Timor der bedeutendste Fang getrieben wird, bis nach Neuholland und Neuseeland, nicht weniger mitten durch den Ocean, bei den Marquesas und Gallopagos, auf der Westküste Amerika's, von Kalifornien bis über die südlichste Spitze hinaus, tief in die Südsee hinein; endlich auch an der Ostküste Amerika's, bei Brasilien und der Insel St.-Katharina. Er erreicht eine Länge von 60 Fuss und eine Dicke von 30 Fuss. Der Kopf beträgt fast $\frac{1}{3}$ der Körperlänge, ist sehr dick und viereckig. Der Rachen klein. Der Kopf wird vom Körper geschieden durch eine Querfurche. Der Körper von den Flossen bis zum After walzenförmig, von da an sich verschmälernd. Farbe schwarz. Bauch bei den alten weisslich. Bei dem *Physeter Trumpo* ist der Kopf unförmlich gross, länglich und macht fast die Hälfte der ganzen Körperlänge aus. Der Rachen ist gross. Das Fleisch ist sehr hart, grobfaserig. Die Nasenöffnungen sind, wie bei den Cetaceen überhaupt, in Spritz-

Digitized by Google

röhren ausgedehnt. Eine besondere Wichtigkeit haben die Wallrathbehälter, welche sich hauptsächlich in einer grossen, muldenförmigen Aushöhlung der obern Fläche des Schädels finden. Entfernt man die äussere Haut des Kopfes, so stösst man zunächst auf eine 4—5 Zoll hohe Speckiage, welche eine dicke, feste, sehnige Masse bedeckt, nach deren Wegnahme man auf eine zweite, handhohe Sehnenausbreitung gelangt, die von der Schnauze bis zum Nacken sich erstreckt. Entfernt man dieselbe, so kommt man auf zellige, von ihr selbst durch zahlreiche perpendiculäre Fortsätze gebildete Räume, welche die ganze Oberfläche des Kopfes bedecken, und eine ölige, helle, weisse Flüssigkeit (flüssigen Wallrath) enthalten. Unter dieser Wallrath enthaltenden Zellschicht (erste Kammer, Klappmütze) liegt eine zweite, die nach der Grösse des Thieres 4—7½ Fuss dick ist. Die Wallrathbehälter werden in der Nasengegend schmäler und gegen das Hintertheil des Kopfes breiter. Die Kammern hängen durch Oeffnungen mit einander zusammen. Ausser diesen grossen Wallrathzellen, die oft über 50 Centner Wallrath liefern sollen, läuft noch nach Anderson ein mit Wallrath gefüllter Behälter (Gefäss, Ader) vom Kopfe zum Schwanze; am Kopfe soll er den Umfang eines Schenkels, am Schwanze nur den eines Fingers haben. Selbst aber auch im Fleische, besonders im Fette, finden sich zerstreute Säckchen, die Wallrath enthalten. Den reinsten Wallrath trifft man nach Hunter in den engsten und dünnsten ligamentösen Zellen.

Der flüssige Wallrath wird auch von dem *Physeter polycyphus seu Catodon polycyphus* gewonnen.

Der flüssige Wallrath erhält sich, so lange das Thier warm bleibt, flüssig und erhärtet erst später; bei grossen Thieren wird er gleich im Wasser herausgenommen, bei kleinern aber mit dem Theile des Kopfes, worin er liegt, aufgewunden und auf dem Verdecke des Schiffes entleert. Er ist aber noch mit vielem Wallrathöle vermischt und muss erst davon gereinigt werden, was am gewöhnlichsten auf die Weise geschieht, dass man ihn nach dem Auswaschen mit Wasser, Schmelzen, Filtriren und Auspressen in leinenen Beuteln zerbricht, in schwacher Lauge kalt macerirt, abermals auspresst, abspült und an der Luft trocknet.

Der Wallrath ist auch, wiewohl in geringerer Menge, in dem Thrane des Wallfisches und in noch geringerer Menge in dem Fette der anderen Fische enthalten, und setzt sich mit der Zeit daraus ab, doch ist dieser unreiner und bedarf mehrfacher Reinigung.

Der gereinigte Wallrath, wie er im Handel vorkommt, hat eine weisse Farbe und ein festes krystallinisches blättriges Gefüge. Die Blättchen haben einen eigenthümlichen Glanz, sind durchscheinend, spröde, sanft und schlüpfrig, jedoch nicht fettig anzufühlen. Der Geschmack ist mild und fade, der Geruch eigenthümlich wildpretartig, jedoch sehr schwach. Spec. Gew. bei 15° C. = 12° R. = 0,943. Er ist härter als Talg, schmilzt bei 50° C. = 40° R., nach Chevreul schon bei 44,68° C. = 35,74° R.; in höherer Temperatur entzündet er sich leicht und brennt mit einer sehr lebhaften Flamme ohne Geruch. Auf Tuch macht der geschmolzene Wallrath keinen Fettfleck, sondern lässt sich beim Erkalten erhärtet als ein staubartiges Pulver leicht wieder davon abbringen. Er lässt sich, ohne merklich verändert zu werden, überdestilliren, durch wiederholte Destillation wird er aber in ein flüssiges gelbes Oel, in saures Wasser und wenig Kohle verwandelt. Nach Bussy und Lecanu (Geig. Magaz. 1827. Febr. S. 146; Trommsd. N. J. XV. 1. S. 36) giebt der Wallrath bei der trocknen Destillation: Wallrathfett; ungefärbtes flüssiges Oel; Oelsäure; Margarinsäure; Essigsäure; Wasser; riechende Materie; gelbe Materie; gelbes empyreumatisches Oel. Da viel unverändertes Wallrathfett übergeht, so wird auch nur wenig Oel- und

Digitized by Google

Margarinsäure gebildet. 100 Th. kochenden Alkohols von 0,824 lösen 3,5 Wallrath auf, und davon setzen sich beim Erkalten ungefähr 0,9 in glänzenden silberfarbigen Blättchen ab. Aether löst ihn schon in der Kälte auf, und in der Wärme in solcher Menge, dass das Ganze beim Erkalten zu einer Masse gesteht. Auch in flüchtigen und fetten Oelen ist er löslich und auch aus diesen in der Wärme gesättigten Lösungen schiesst beim Erkalten ein grosser Theil des Aufgelösten wieder an.

Wird nach CHEVREUL der Wallrath bei 18° C. = 14,4° R. 20 bis 24 Stunden lang mit dem gleichen Gewichte Alkohols von 0,821 macerirt, so erhält man beim Verdunsten dieses Alkohols ein farbloses, zuweilen gelbliches Oel, welches der Alkohol aus dem Wallrath aufgelöst hatte. Dasselbe ist schwierig und unvollständig verseifbar, giebt aber dabei dieselben Producte, wie der krystallisirte Theil. Wird darauf der Wallrath mit seinem doppelten Gewichte eben so starken Alkohols gekocht, dieser nach dem Erkalten abgegossen, und dieses so oft wiederholt, bis der Alkohol bei dem Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterlässt, also alles Oel ausgezogen worden ist, so ist die rückständige Masse nun reines Wallrathfett, von CHEVREUL Catin genannt. Es wird ausgepresst und im Wasserbade geschmolzen. Sein Schmelzpunkt ist jetzt von 44,68° C. auf 49° C. gestiegen. Es bildet nach dem Erkalten eine farblose, blättrige, glänzende Masse von schwachem Geruche und ohne Geschmack. Bei ungefähr + 360° C. = 288° R. geräth es ins Kochen, und lässt sich grösstentheils unverändert überdestilliren. 100 Th. siedender absoluter Alkohol lösen 15,8, Alkohol von 0,834 aber nur 3 Th. auf. Der grösste Theil setzt sich beim Erkalten wieder in perlmutterglänzenden Krystallblättern ab.

Durch Behandeln mit Kalilauge wird der Wallrath nur schwierig verseift. Leichter erfolgt die Verseifung, wenn man den Wallrath mit dem halben Gewichte gepulverten Aetzkali's schmilzt, wobei aber die Temperatur nicht über 100—110° C. = 80—88° R. steigen muss. Wird die geschmolzene Masse mit kochendem Wasser behandelt, so löst dieses die Kaliseife auf, während der unzersetzte Wallrath und eine nicht verseifte fettartige Substanz, von CHEVREUL Aethal genannt, ungelöst zurückbleiben. CHEVREUL glaubte gefunden zu haben, dass bei der Verseifung des Wallraths, ähnlich wie bei den meisten andern Fetten, Oelsäure und Margarinsäure gebildet werden, indessen ist dies nach den Untersuchungen von LAURENCE SMIDT (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1842. XLII. 241.) nicht der Fall. Wird die Säure aus der Kaliseife durch Salzsäure abgeschieden, und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, so krystallisirt dieselbe aus der Alkohollösung beim Erkalten in moosförmig vereinten Nadeln, verflüchtigt sich beim Erhitzen vollständig, und besteht an Basen gebunden, also wasserleer, aus $C^{32}H^{31}O^3$ = 3144,7, d. h. aus 77,92 Kohlenstoff, 12,44 Wasserstoff und 9,64 Sauerstoff. Die krystallisirte Säure ist $\dot{H}C^{32}H^{31}O^3 = C^{32}H^{32}O^4$, enthält also 1 Aeq. Wasser. Sie ist Cetylsäure genannt worden.

Das Aethal wird erhalten, wenn man die von der Zersetzung der Wallrathseife gewonnene Säure mit Kalkhydrat sättigt, und aus der Kalkseife das Aethal mit Alkohol auszieht, diesen abdestillirt und das zurückbleibende Aethal in Aether aufnimmt, nach dessen Verdunstung es dann rein zurückbleibt. Es ist ein festes, durchscheinendes und krystallinisches Fett, ohne Geruch und Geschmack, erstarrt nach dem Schmelzen ohne Wasser bei + 48° C. = 38,4° R., und mit Wasser geschmolzen erst bei + 54,75° C. = 44,4° R. Beim langsamen Erkalten krystallisirt es in feinen Schuppen. Es lässt sich leicht überdestilliren, sowohl für sich, als mit Wasser, so dass schon während der Verseifung des Wallraths eine Portion davon sich verflüchtigt. Das Aethal brennt wie Wachs.

Digitized by Google

In Wasser wird es oberflächlich weiss, ohne sich aufzulösen. Dagegen löst es sich in Alkohol von 0,842 bei 53,75° C. = 43° R. in allen Verhältnissen. Beim langsamen Erkalten der Lösung schiesst es in Blättern an. Mit andern fetten Säuren lässt es sich zusammenschmelzen. Von Kalihydrat wird es nicht aufgelöst, ist es aber mit ein wenig Seife vermischt, so verbindet es sich damit zu einer gelblichen biegsamen Masse. Seine Zusammensetzung ist $C^{32}H^{33}O = \dot{H} + C^{32}H^{32}$.

Der Wallrath ist $C^{64}H^{64}O^{4} = 6053{,}09$ und besteht hiernach aus 80,18 Kohlenstoff, 13,22 Wasserstoff und 6,60 Sauerstoff; er lässt sich hiernach als cetylsaures Aethal, $C^{32}H^{33}O + C^{32}H^{31}O^{3}$ betrachten. Jedoch spricht gegen diese Annahme die äusserst schwierige Verseifbarkeit des Wallraths durch starke Kalilauge und der Umstand, dass bei der Destillation des Wallraths keine Spur Aethal erhalten wird, obgleich es so leicht flüchtig ist. Man muss daher annehmen, dass der Wallrath durch Kali in Aethal und Cetylsäure zersetzt wird, welche letztere sich mit dem Kali verbindet.

Wird Aethal mit verglaster Phosphorsäure wiederholt destillirt, so geht bei einer Temperatur, die noch nicht hinreichend ist zur Verflüchtigung des Aethals, ein ölartiges, farbloses, geschmackloses Liquidum über, welches Ceten, passender aber von Berzelius Aethalol genannt worden ist. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. Angezündet brennt es mit klarer, leuchtender Flamme. Es ist ein reiner Kohlenwasserstoff, $C^{32}H^{32}$, aus dem Aethal dadurch entstanden, dass demselben durch die Phosphorsäure 1 Aeq. Wasser entzogen worden,

Wenn Wallrath der trocknen Destillation unterworfen wird, so zerfällt er nach Smidt in Aethalol und Cetylsäurehydrat.

Beim Behandeln von Wallrath mit Salpetersäure in der Wärme tritt als letztes Oxydationsproduct Adipinsäure auf.

Pfaff (Syst. der Mat. med. VII. 52) hat eine besondere Art von Wallrath beschrieben, welche aus Brasilien angebracht worden und von dem gewöhnlichen Wallrath sich etwas abweichend zeigte. Er bildete Massen, die nicht, wie bei dem gewöhnlichen Wallrath, aus grösseren Blättchen, sondern aus ganz feinen Schuppen zusammengesetzt waren, welche auch keinen so auffallenden Perlmutterglanz wie der echte Wallrath hatten. Uebrigens waren diese Massen vollkommen weiss und durchscheinend. Auch das chemische Verhalten war übereinstimmend.

Eine absichtliche Verfälschung des Wallraths mit Wachs, fetten Säuren etc. wird durch die mattweisse Farbe und das nicht so blättrige Gefüge angezeigt, auch ist ein solcher Wallrath weniger zerreiblich. Ulex hat von einer ganz neuerlich in Hamburg aus New-York unter dem Namen *Solar sperma Ceti* angebrachten unechten Waare Nachricht gegeben, die Margarinsäure zu sein schien.

Zum pharmaceutischen Gebrauche ist nur der ganz reine, blendend weisse, glänzende Wallrath geeignet. Will man ihn zu Pulver zerreiben, so muss er vorher mit einigen Tropfen Weingeist besprengt werden. Er ist früher innerlich in Pulverform und auch in Emulsion, mit Eigelb oder Gummi abgerieben, verordnet worden, jetzt wird er nur noch zu Salben und Pflastern gebraucht. Viel ausgedehnter ist seine technische Anwendung zur Bereitung der Wallrathlichter.

Digitized by Google

Charta resinosa. *Harzpapier.*

(Charta antirheumatica seu antarthritica. *Gichtpapier.*)

Mit Schiffspech äusserst dünn überzogenes Papier.

Chinioideum. *Chinioïdin.*

Eine trockne, glänzende Masse von dunkelbrauner Farbe, sehr bitterem Geschmacke, in Wasser wenig, in höchst rectificirtem Weingeiste leicht, in verdünnten Säuren völlig auflöslich. Wird in chemischen Fabriken bereitet. Man sehe darauf, dass es nicht durch Kupfer verunreinigt sei.

Bei der Bereitung des schwefelsauren Chinins bleibt zuletzt, wenn alles Krystallisirbare sich abgeschieden hat, eine dunkelgefärbte Mutterlauge von äusserst bitterem Geschmacke zurück, die auf Zusatz von kohlensauren Alkalien vollständig alle Bitterkeit verliert, wobei sich ein gelblichweisser oder bräunlicher Niederschlag absetzt, der nach dem Auswaschen mit Wasser in gelinder Wärme harzartig zusammenbäckt. Sertürner machte zuerst auf die basischen Eigenschaften dieser harzartigen Substanz aufmerksam, sah sie als eine besondere, von dem Chinin und Cinchonin verschiedene Pflanzenbase an, die an Wirksamkeit als Fiebermittel selbst das Chinin übertreffe, und legte ihr den Namen Chinioïdin bei (Ueber die neuesten Fortschritte in der Chemie, Physik und Heilkunde. III. 2. 269). Thiele, Buchholz d. J., Koch u. A. bestätigten die basischen Eigenschaften dieser Substanz, welche die Säuren vollkommen neutralisirte, mit ihnen jedoch Salze gab, welche in keiner Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnten. Von Henry und Delondres und andererseits von Geiger wurde dann ein geringer Rückhalt an Chinin und Cinchonin nachgewiesen und hiervon die medicinische Wirksamkeit des Chinioïdins, sowie dessen basische Reaction abgeleitet, wovon ein ungleiches Verhalten desselben in beiderlei Beziehung die nothwendige Folge sein müsse; die harzähnliche Substanz verhindere die krystallinische Ausscheidung der schwefelsauren Chinabasen. Liebig (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1846. LVIII. 348) destillirte Chinioïdin mit starker Kalilauge, wobei der kleinste Rückkalt an Chinabasen durch das erzeugte Chinolin kennbar werden musste (siehe Chinium), erhielt aber dabei eine so grosse Menge Chinolin, dass mit reinem Chinin nicht mehr hätte erhalten werden können. Bei der hierdurch veranlassten näheren Untersuchung des aus verschiedenen Quellen bezogenen Chinioïdins ergab sich dann das unerwartete Resultat, dass Chinin und Chinioïdin eine völlig gleiche Zusammensetzung und gleiches Atomgewicht haben, und nur durch ihren Zustand unterschieden sind. Das Chinin steht zu dem Chinioïdin in einer ähnlichen Beziehung wie der krystallisirbare Zucker zu dem unkrystallisirbaren.

Wir erhalten das Chinioïdin theils in unregelmässigen Massen, theils in viereckigen Tafeln von brauner oder schwarzbrauner Farbe. In der Kälte lässt es sich leicht pulvern, in der warmen Hand aber wird es weich und biegsam. Es wird, wie das Chinin, durch Reiben ausserordentlich stark elektrisch. In kaltem Wasser ist es völlig unauflöslich, in heissem löst sich dagegen eine kleine Menge auf und ertheilt demselben einen stark und rein bittern Geschmack. 1 Th. Chinioïdin löst sich in 2 Th. Weingeist vollkommen auf, und diese Auflösung wird durch Wasser in harzähnlichen Flocken gefällt, die sich ohne Rückstand in sehr

Digitized by Google

verdünnten Mineralsäuren, sowie in den meisten organischen Säuren auflösen, wobei dieselben durch eine hinreichende Menge Chinioïdin vollständig neutralisirt werden. Aus diesen Auflösungen wird das Chinioïdin durch Ammoniak und kohlensaure Alkalien völlig niedergeschlagen. Schüttelt man die Flüssigkeit, worin sich der suspendirte Chinioïdin-Niederschlag befindet, wiederholt mit ihrem gleichen Volum Aether, so löst sich der Niederschlag bis auf einen höchst unbedeutenden schwarzbraunen Rückstand in dem Aether auf, und diese ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdampfen das Chinioïdin mit allen seinen früheren Eigenschaften. Die Chinioïdinsalze werden durch Gerbesäure gefällt, und mit Platinchlorid erhält man in der salzsauren Lösung einen gelben, dem Chininplatinsalze vollkommen gleichen Niederschlag. Dass das Chinioïdin seiner ganzen Masse nach aus einem organischen Alkali besteht, geht auch noch daraus hervor, dass es sich beim Erwärmen mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyde unter Abscheidung des Kupferoxydes vollständig auflöst. Es giebt kein Harz oder keine den Harzen ähnliche Materie, welcher diese Eigenschaft zukommt.

Das Chinioïdin muss hiernach, wie das Chinin, den sehr wirksamen Arzneimitteln zugezählt werden, indem der Organismus keinen Unterschied kennt zwischen einem und demselben Körper im amorphen oder krystallisirten Zustande. Die Prüfung des Chinioïdins auf seine Reinheit ist übrigens, wie bei den organischen Basen, sehr einfach; ihre vollkommene Löslichkeit in verdünnter Säure, in Alkohol oder Aether unterscheidet sie von allen andern dem äussern Ansehen nach ähnlichen Substanzen. Wenn eine Probe Chinioïdin sich in diesen drei Flüssigkeiten löst und die Auflösung in einer verdünnten Säure mit Ammoniak niedergeschlagen eine dem Gewichte des Aufgelösten gleiche Menge Niederschlag giebt, so kann man über seine Reinheit sicher sein. Uebrigens sind Liebig Proben von Chinioïdin vorgekommen, die aus der zur Trockne abgedampften Mutterlauge des schwefelsauren Chinins, d. h. aus schwefelsaurem Chinioïdin bestanden, welches indessen höchst wahrscheinlich eine sehr wirksame, für den Organismus leicht assimilirbare Form sein möchte. Diese Art von Chinioïdin löst sich unvollständig in Wasser zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, aus der man aber nach der Behandlung mit ausgewaschener Knochenkohle durch Zusatz von Ammoniak ein reines Chinioidin erhalten kann.

Chinium hydrochloratum. *Chlorwasserstoffsaures Chinin.*

(Chinium muriaticum. *Salzsaures Chinin.*)

Nimm: *Chlorbaryum fünf Drachmen.*

Löse sie auf in

Zwanzig Unzen siedend heissen destillirten Wassers.

Setze allmählig hinzu

Schwefelsaures Chinin zwei Unzen.

Sie werden einige Minuten lang gekocht. Die Flüssigkeit werde noch siedend heiss filtrirt und in Krystalle gebracht, welche getrocknet und aufbewahrt werden.

Es müssen sehr weisse Krystalle sein, von Seidenglanz, glänzend, nadelförmig, von sehr bitterem Geschmacke, von Chlorbaryum und schwefelsaurem Chinin frei.

Digitized by Google

Chinium sulphuricum. *Schwefelsaures Chinin.*

Sehr weisse, glänzende, nadelförmige, biegsame Krystalle von sehr bitterem Geschmacke, im Feuer ohne Rückstand verbrennend, in Wasser wenig, in höchst rectificirtem Weingeiste leicht und auch in Aether auflöslich. Besteht aus Chinin und Schwefelsäure. Wird in chemischen Fabriken bereitet.

Es sei von Salicin, Mannit und Stearinsäure gänzlich frei, enthalte auch nicht über eine kleine Menge hinaus Cinchonin.

Die bewährten Heilkräfte der Chinarinden hatten zwar frühe chemische Untersuchungen derselben veranlasst, von FOURCROY, VAUQUELIN, SEGUIER, REUSS u. A., um denjenigen Bestandtheil abzuscheiden, durch welchen die Wirksamkeit der Chinarinden bedingt sei, und ist auch das Cinchonin wegen seiner Neigung zum Krystallisiren von DUNCAN, GOMEZ, LAUBERT und PFAFF bemerkt, aber die basischen Eigenschaften desselben wurden erst, nachdem SERTÜRNER's Entdeckung des Morphins als wirkliche Pflanzenbase festgestellt worden war, durch PELLETIER und CAVENTOU (TROMMSD. N. J. VI. 1. 5. und VI. 2. 3; BUCHN. Repert. XII. 1. 1; Berl. Jahrb. XXIV. 1. 1822. 41; SCHWEIGG. N. J. II. 413. und III. 62. dargethan, welche dann auch das Chinin unterschieden.

Das Vorkommen der Chinabasen, Chinin und Cinchonin, ist, so weit die Erfahrungen reichen, auf die eigentlichen, von der Gattung *Cinchona* abstammenden Chinarinden beschränkt, so dass man diese als durch den Gehalt an jenen Basen chemisch charakterisirt betrachten kann. Diese Basen sind in den Rinden an die den Chinarinden gleichfalls eigenthümlich zukommenden Chinasäure und Chinagerbesäure (siehe Cortex Chinae) gebunden. Beide Basen kommen meistens in den Chinarinden gemeinschaftlich vor, so jedoch, dass in einigen das Chinin, in andern das Cinchonin vorwaltend ist. Es ist aber nicht allein das relative Verhältniss zwischen beiden Basen veränderlich, sondern es ist auch die Menge der beiden Basen bei den verschiedenen Chinasorten des Handels sehr ungleich, und variirt selbst bei einer und derselben Handelssorte. Das Chinin ist im Allgemeinen in der Königschinarinde in einem bei weitem grösseren Verhältnisse als das Cinchonin enthalten, wogegen letzteres bei den braunen und grauen Chinarinden vorherrscht, und bei den gelben und rothen Rinden die Mengen der beiden Basen sich einander mehr nähern.

Die Darstellung dieser Basen aus den Chinarinden hat wegen der Menge fremder, sie begleitender Substanzen, und wegen der Neigung der Basen, mit denselben gefärbte harzähnliche Verbindungen einzugehen, ihre besonderen Schwierigkeiten, und namentlich scheint der aus der Chinagerbesäure durch den Zutritt der Luft sich bildende Absatz, das sogenannte Chinaroth, der Körper zu sein, der ihre Reindarstellung erschwert. Die Methoden zur Darstellung der beiden Basen haben im Allgemeinen zur Aufgabe, sie den Chinarinden vollständig zu entziehen, sie von den mit ihnen vorkommenden fremden Materien abzusondern und endlich die beiden Basen selbst von einander zu trennen. Dieser Zweck kann auf verschiedene Weise mehr oder weniger vollkommen erreicht werden, und es sind daher auch zahlreiche Bereitungsmethoden in Vorschlag gebracht und ausgeführt worden, von denen es jedoch genügen wird, die hauptsächlichsten Momente, auf die es hierbei besonders ankommt, anzugeben, um so mehr, als die Darstellung derselben fabrikmässig geschieht.

Zunächst ist zu bemerken, dass Wasser allein bei keiner Temperatr den

Digitized by Google

ganzen Gehalt an Basen aus der China auszieht, sondern dass eine bedeutende Menge derselben im Rückstande bleibt, weil bei der Einwirkung von Wasser das in den Rinden enthaltene chinasaure Chinin und Cinchonin durch die Chinagerbesäure und das Chinaroth zersetzt werden, so dass chinagerbesaure Salze und Verbindungen mit Chinaroth entstehen, die, in reinem Wasser fast unlöslich, nur durch Vermittelung einer stärkeren Säure in dem angewendeten Wasser sich auflösen. Chinarinden, die schon mit Wasser ausgezogen worden, enthalten daher noch einen grossen Theil der Basen und können mit Vortheil zu deren Gewinnung verwendet werden.

Alle Darstellungsmethoden kommen daher darin überein, dass zur Ausziehung der Basen aus der China eine verdünnte Säure angewendet wird. Diese entzieht den Rinden den ganzen Gehalt an Basen, löst aber auch zugleich Chinasäure, Chinagerbesäure, Chinaroth nebst andern färbenden Materien auf. Der saure Auszug wird im Allgemeinen mit einer stärkeren Base in Ueberschuss versetzt, um die Pflanzenbasen niederzuschlagen; der Niederschlag wird dann mit Alkohol ausgezogen, und aus der weingeistigen Lösung werden dann die beiden Basen auf verschiedene Weise rein und isolirt erhalten. Man wendet zum Fällen aus dem sauren Auszuge fast allgemein eine alkalische Erde, Kalkerde, Talkerde, an; diese bildet mit der Chinagerbesäure und den Farbestoffen unlösliche Verbindungen, die mit niederfallen, und bewirkt dadurch, dass bei der nachherigen Behandlung mit Alkohol der grössere Theil der färbenden Materien zurückbleibt. Nach Calvert (Buchn. Repertor. 1844. XXIX. 336) ist es jedoch nicht zweckmässig, Kalkerde zur Abscheidung des Chinins anzuwenden, weil das Chinin in Kalkwasser und in einer Auflösung von Chlorcalcium auflöslich ist, so dass, wenn beim Ausfällen auch Ueberschuss von Kalk vermieden worden, doch ein Theil Chinin in dem entstandenen Chlorcalcium aufgelöst bleiben würde, wenn man, wie gewöhnlich, die Chinarinde mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser ausgezogen hat. Ammoniak und Kali lösen im Ueberschusse gleichfalls Chinin auf, aber das Chlorkalium wirkt nicht merklich auflösend. Dagegen löst Aetznatron auch im Ueberschusse keine Spur von Chinin und Cinchonin auf, und das Chlornatrium wie das schwefelsaure Natron nehmen kaum merkliche Spuren davon auf. Man muss sich daher immer nur des Aetznatrons als Fällungsmittel bedienen, nachdem die zum Ausziehen der Rinde zugesetzte noch überschüssige Salzsäure vorher mit kohlensaurem Natron abgestumpft worden ist. Das Cinchonin ist auch in Kalk unlöslich.

Sehr häufig verfährt man folgendermassen: Gröblich gepulverte Chinarinde wird mit 4 Th. Wasser, dem man für jedes Pfund in Arbeit genommener Rinde etwa 1 Loth concentrirter Salzsäure zugemischt hat, übergossen und damit unter öfterem Umrühren etwa 24 Stunden lang macerirt. Man bringt die Masse dann in einen kupfernen Kessel, lässt sie darin 10 bis 15 Minuten lang sieden und trennt die Flüssigkeit durch Coliren und Auspressen von dem Rückstande. Dieser wird noch zweimal auf ähnliche Weise durch mit Säure versetztes Wasser ausgezogen, indem man jedesmal colirt und auspresst. Die vereinigten Auszüge lässt man 24 Stunden lang ruhig stehen, damit sie Zeit haben, alles Trübende abzusetzen, wobei es zweckmässig ist, sie vorher durch Einkochen etwas zu concentriren, damit bei der nachherigen Behandlung mit Kalk weniger von den Basen in dem Wasser aufgelöst bleibt. Die durch Absetzen klar gewordene Flüssigkeit wird dann abgegossen, wieder bis fast zum Sieden erhitzt und, während sie noch heiss ist, unter beständigem Umrühren mit Kalkmilch versetzt, bis sie eine alkalische Reaction angenommen hat. Nach Geiger und Herrmann wird vorher der salzsaure Chinaauszug zur Entfärbung mit Zinnchlorür versetzt, wodurch die färbenden Materien grösstentheils niedergeschlagen wer-

Digitized by Google

den, worauf der Ueberschuss des Zinnsalzes durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt wird. Eine kleine Menge der Chinabasen mischt sich aber dem Zinnniederschlage bei und geht verloren. Den kalkhaltigen Niederschlag bringt man auf einen leinenen Spitzbeutel, lässt die Flüssigkeit gut abtropfen und giesst noch einigemal etwas kaltes Wasser nach, um die anhängende gefärbte Lauge zu entfernen; endlich presst man den Niederschlag stark aus und trocknet ihn in gelinder Wärme. Der getrocknete und zerriebene Niederschlag wird hierauf mit Alkohol ausgekocht, so lange als derselbe noch einen stark bittern Geschmack annimmt, indem man nach jedesmaligem Auskochen heiss filtrirt. Die Stärke des hierzu anzuwendenden Alkohols richtet sich nach der Art der in Arbeit genommenen China; war es Königschina und hat man mithin hauptsächlich Chinin in der Lösung, so ist ein Alkohol von 75—80 Proc. hinreichend; hat man dagegen braune, graue oder auch gelbe China in Arbeit genommen, so muss man einen Alkohol von 85—90 Proc. anwenden, weil das Cinchonin in schwächerem Alkohol weit schwerer löslich ist, als das Chinin. Ist in der geistigen Lösung das Cinchonin vorherrschend, so wird beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung ein Antheil Cinchonin herauskrystallisiren. Man sammelt diese Krystalle, spült sie mit etwas Weingeist ab, den man der von den Krystallen abgegossenen Lösung zumischt, und destillirt dann einen Theil, etwa ½ oder ⅔ des Alkohols ab, worauf man beim Erkalten einen neuen Anschuss von Cinchoninkrystallen erhält. Man kann die von diesen Krystallen abgegossene Lauge noch einmal einer theilweisen Destillation unterwerfen, indessen wird man, wenn nicht ein grosser Ueberschuss von Weingeist angewandt worden war, wenig oder gar kein oder nur noch unreines Cinchonin bekommen, daher es vorzuziehen ist, die rückständige Lauge mit Schwefelsäure zu neutralisiren und sie ferner so zu behandeln, als wie den aus der Königschina erhaltenen geistigen Auszug. Die ausgeschiedenen Cinchoninkrystalle werden mit kaltem Weingeiste abgespült, in siedendem Alkohol aufgelöst, die Auflösung zur Entfärbung mit thierischer Kohle behandelt und heiss filtrirt, worauf man nach dem Erkalten und durch weiteres Abdunsten reines Cinchonin erhält.

Ist Königschinarinde in Arbeit genommen worden, so ist das Chinin gegen das Cinchonin vorherrschend, und man bedient sich dann eines andern Verfahrens, das darauf beruht, dass das basisch schwefelsaure Chinin in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist, während das Cinchoninsalz sich darin leicht löst, dass daher ersteres, zumal wenn es im Verhältnisse zu letzterem vorwaltet, grösstentheils herauskrystallisirt, während letzteres aufgelöst bleibt. Die alkoholische Flüssigkeit wird daher mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, bis sie kaum merklich sauer reagirt und der Alkohol im Wasserbade abdestillirt. Nach dem Erkalten bildet der Rückstand eine Masse von feinen Krystallen, die von einer braunen Flüssigkeit umgeben sind; man bringt ihn auf ein leinenes Tuch, spült mit wenigem Wasser den Rest aus der Retorte dazu, giesst noch einigemal kleine Portionen kalten Wassers nach und presst dann gut aus, um die Mutterlauge möglichst zu entfernen. Der Rückstand auf dem Tuche, der aus unreinem schwefelsauren Chinin besteht, wird mit kaltem Wasser zu einem Brei angerührt, mit gepulverter, gereinigter und frisch ausgeglühter Thierkohle vermischt und damit unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang stehen gelassen. Dann bringt man die Masse in eine gehörige Menge Wassers, so dass sie eben hinreicht, die ganze Masse des Salzes bei Siedhitze aufzulösen; man erhitzt zum Kochen und filtrirt siedend heiss, worauf beim Erkalten schwefelsaures Chinin in zarten weissen Nadeln und Blättchen sich ausscheidet. Nach 24stündigem Stehen giesst man die Lauge ab, wäscht die Krystalle mit wenig kaltem Wasser ab und trocknet sie auf Fliesspapier, am besten in freier Luft, jedoch im Schat-

Digitized by Google

ten, indem sie durch das Sonnenlicht leicht gelb werden. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit giebt durch Verdunsten und Erkalten noch mehr von dem Salze; allein die Lauge färbt sich beim Abdunsten und die ausgeschiedenen Krystalle werden gelb. Man kann sie zwar durch Behandeln mit Thierkohle entfärben, allein besser ist es, die Lösung mit überschüssigem kohlensauren Natron zu fällen, den Niederschlag wieder in Wasser mit einem Zusatze von Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction aufzulösen, die Lösung wieder mit thierischer Kohle zu behandeln und siedend zu filtriren, und dieses zu wiederholen, so lange die Mutterlauge noch Krystalle liefert.

Aus dem so erhaltenen schwefelsauren Salze erhält man das reine Chinin dadurch, dass man dasselbe in Wasser mit Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure auflöst, die Lösung mit Ammoniak fällt, den Niederschlag auswäscht und trocknet. Will man es in Krystallen haben, so löst man es in starkem, fast wasserfreiem Alkohol auf und lässt die Lösung freiwillig abdunsten, wobei es nach und nach anschiesst.

Die braune, von dem unreinen schwefelsauren Chinin abgetropfte, mit der Abwaschflüssigkeit des Salzes vermischte Lauge enthält alles Cinchonin der angewandten Rinde und noch etwas Chinin an Schwefelsäure gebunden, nebst einer harzartigen Materie, welche die Krystallisation der Salze verhindert, Chinioïdin. Um die in dieser braunen Lauge noch enthaltenen krystallisirbaren Pflanzenbasen zu gewinnen, werden verschiedene Methoden befolgt. Nach Henry d. J. und Delondres schlägt man mit oxalsaurem Ammoniak nieder, wodurch die Basen als oxalsaure Salze gefällt werden, während die harzartige Materie mit dem Ammoniak verbunden aufgelöst bleibt. Oder man fällt mit Galläpfelauszug und zersetzt den Niederschlag durch essigsaures Bleioxyd.

Nach einer andern, von Liebig zur Darstellung der Chinabasen angegebenen Methode wird die gepulverte China mit dem 4—5fachen Gewichte Wasser, das mit $^1/_{50}$ Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert worden ist, durch Digestion bei 70—80° R. ausgezogen, die Masse ausgepresst, der Rückstand mit Wasser angefeuchtet und nochmals ausgepresst. Bei brauner oder grauer China wendet man statt der Digestion mehrmaliges Auskochen mit säurehaltigem Wasser an. Den sauren Auszug setzt man einige Tage lang unter öfterem Umrühren der Luft aus, lässt ihn dann sich klären, giesst die Flüssigkeit klar ab, oder filtrirt sie, wenn es nöthig ist, und versetzt sie mit zerriebenem krystallisirten kohlensauren Natron so lange, bis die Lösung durch neuen Zusatz desselben nicht mehr getrübt wird, wozu ein bedeutender Ueberschuss des Salzes erforderlich ist. Der ausgeschiedene Niederschlag wird nach dem Waschen und Trocknen mit Alkohol ausgezogen, und zwar, wenn man mit Königschina arbeitet, bei gewöhnlicher Temperatur, bei Anwendung von brauner oder grauer China bei Siedhitze. Der Alkoholauszug wird dann auf die gewöhnliche Weise weiter behandelt. Durch die Anwendung eines Ueberschusses von kohlensaurem Natron als Fällungsmittel erlangt man den Vortheil, dass nur eine sehr geringe Menge der beiden Basen in der wässrigen Flüssigkeit gelöst bleibt, weil diese in Flüssigkeiten, welche kohlensaure Alkalien enthalten, fast unlöslich sind, und dass ein bedeutender Antheil der färbenden Materien von dem Ueberschusse des Natrons aufgelöst und dadurch entfernt wird. Das kohlensaure Natron kann durch Abdunsten und Glühen wieder gewonnen werden. Wendet man Kalk zum Niederschlagen der Basen an, so bleibt ein kleiner Theil davon, wie bereits oben angegeben worden, in der von dem Niederschlage abgesonderten Flüssigkeit aufgelöst, welchen man dadurch gewinnen kann, dass man die Lauge mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, durch Abdunsten concentrirt und mit Natron niederschlägt.

Digitized by Google

Man hat auch vorgeschlagen, die China, bevor man sie mit Säure auszieht mit einem Alkali oder auch Kalkwasser zu behandeln, um Gerbesäure, Chinaroth und andere Materien auszuziehen; indessen kann dieses nicht vollständig erreicht werden, und anderntheils wird etwas von den Basen aufgelöst, was verloren geht.

Das Chinin hat folgende Eigenschaften. Beim Abdunsten seiner Lösungen bleibt es als eine durchscheinende harzähnliche Masse zurück; aus seinen wässrigen Salzlösungen durch ein Alkali gefällt, erscheint es als weisser, käsiger, beim Erwärmen der Flüssigkeit zusammenbackender Niederschlag, und nach dem Trocknen als eine weisse, poröse, leicht zerreibliche, zwischen den Fingern klebende Masse. Es ist ziemlich schwer in Krystallen zu erhalten. Wenn man es indess in starkem Alkohol löst und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten lässt, so scheidet es sich nach und nach in Krystallen aus, deren Form von der der Cinchoninkrystalle verschieden ist. Nach DUFLOS krystallisirt es in kleinen, perlmutterglänzenden, warzenförmigen Gruppen; nach LIEBIG auch aus der heissen, etwas ammoniakhaltigen wässrigen Lösung in feinen, seidenartig glänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln. Sowohl die Krystalle als das aus den Salzlösungen gefällte Chinin enthalten Wasser, sie sind ein Hydrat, bestehend aus 1 Aeq. Chinin und 3 Aeq. Wasser, mit 14,2 Procent Wasser. Dieses Chininhydrat schmilzt bei + 120° C. = 96° R. zu einer ölartigen farblosen Flüssigkeit, verliert dabei sein Wasser und erstarrt nach dem Erkalten zu einer durchscheinenden harzartigen Masse, die beim Reiben stark negativ elektrisch wird. Schmilzt man es im luftleeren Raume und lässt langsam erkalten, so nimmt es eine krystallinische Beschaffenheit an; es zieht sich zusammen, bekommt einen krystallinischen Bruch und seine Oberfläche bedeckt sich mit Krystallsternen. Nach dem Schmelzen in Wasser gebracht nimmt es dasselbe wieder auf, indem es weiss und undurchsichtig wird. Erhitzt man das Chinin vorsichtig über seinen Schmelzpunkt, so wird ein kleiner Theil unzersetzt verflüchtigt; beim raschen Erhitzen wird es vollständig zersetzt, entwickelt Ammoniak, und bei Zutritt der Luft verbrennt es mit Flamme.

Das Chininhydrat ist geruchlos, an der Luft unveränderlich, besitzt einen starken, eigenthümlich bittern Geschmack und reagirt alkalisch. Es erfordert ungefähr 400 Th. kalten und gegen 250 Th. siedenden Wassers zur Lösung. Kohlensaure Alkalien vermindern seine Löslichkeit in Wasser. Beim Erhitzen mit einer sehr concentrirten Auflösung von Aetzkali zersetzt es sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas, in eine neue organische Base, das Chinolin, wovon weiter unten; dies Kali nimmt hierbei Kohlensäure auf. Alkohol von 90 Proc. löst bei Siedhitze etwa sein halbes Gewicht auf und setzt beim Erkalten nichts ab. Aether löst bei gewöhnlicher Temperatur etwa $\frac{1}{60}$ seines Gewichts. In geringer Menge wird es auch von fetten und flüchtigen Oelen aufgelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung; beim Erhitzen färbt sich die Lösung erst roth, dann schwarz. Auch von concentrirter Salpetersäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung aufgelöst. Die Chininsalze haben einen intensiv chinabittern Geschmack und die krystallisirten einen Perlmutterglanz. Seine elementare Zusammensetzung ist $C^{20}H^{12}NO^2 = 2043{,}87 = NH^3 + C^{20}H^9O^2$; Kohlenstoff 74,22, Wasserstoff 7,45, Stickstoff 8,42, Sauerstoff 9,91.

Das Cinchonin, aus den wässrigen Salzlösungen durch ein Alkali gefällt, bildet einen weissen käsigen Niederschlag und nach dem Trocknen ein weisses, zwischen den Fingern nicht erweichendes Pulver. Beim Erkalten seiner in der Wärme gesättigten weingeistigen Lösung krystallisirt es in farblosen, durchsichtigen, geschoben vierseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung, oder in

Digitized by Google

feinen Nadeln von starker Lichtbrechung. Das krystallisirte Cinchonin ist wasserfrei und schmilzt bei + 165° C. = 132° R. ohne Zersetzung zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, während ein Antheil unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs unverändert sich verflüchtigt und sich im Retortenhalse, ähnlich der Benzoësäure, anlegt. Rasch über den Schmelzpunkt erhitzt wird das Cinchonin zersetzt, giebt ammoniakhaltige Producte und verbrennt beim Zutritte der Luft mit Flamme. Es verändert sich nicht an der Luft, ist ohne Geruch und besitzt einen im Anfange kaum merklichen, hinterher stark und anhaltend bittern Geschmack. Es zeigt deutliche alkalische Reaction. In Wasser ist es weit weniger löslich als das Chinin; bei gewöhnlicher Temperatur wird es fast gar nicht davon aufgenommen, bei + 100° C. erfordert es 2500 Th. zur Auflösung. Auch seine Löslichkeit in Weingeist ist weit geringer wie die des Chinins; es löst sich darin um so leichter, je weniger Wasser derselbe enthält und je höher die Temperatur ist. Starker Weingeist löst nach Duflos 3 Proc. seines Gewichts Cinchonin auf. In reinem Aether ist es unlöslich, wodurch es sich vom Chinin unterscheidet. Fette und flüchtige Oele, sowie Petroleum lösen es in sehr geringer Menge auf; von den flüchtigen Oelen wird es jedoch in der Wärme etwas mehr gelöst, und beim Erkalten scheidet es sich daraus in Krystallen ab. Von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufgelöst oder verändert, in der Wärme tritt Färbung und Zersetzung ein. Von den Hydraten und den Bicarbonaten der Alkalien wird es nach Duflos in grösserer Menge wie von reinem Wasser aufgenommen. Mit den Säuren bildet es sowohl neutrale, meistens sauer reagirende, als basische Salze. Sie sind farblos, besitzen einen bittern, dem der Chininsalze ähnlichen Geschmack und können durchgehends leicht krystallisirt erhalten werden. Von Wasser und von Weingeist werden sie im Allgemeinen leichter aufgelöst, als die entsprechenden Salze des Chinins; in Aether lösen sie sich dagegen gar nicht oder nur in geringer Menge auf. Von den Chininsalzen unterscheiden sie sich dadurch, dass der durch Alkalien bewirkte Niederschlag beim Erwärmen der Flüssigkeit nicht harzartig erweicht und sich nicht in Aether auflöst, und dass ihre Lösungen durch salpetersaures Silber- und Quecksilberoxyd, nach Duflos, nicht getrübt werden, wogegen die Chininsalze dadurch weiss gefällt werden.

Die elementare Zusammensetzung des Cinchonins ist: $C^{20}H^{12}NO = NH^3 + C^{20}H^9O = 1943{,}87$; Kohlenstoff 78,07, Wasserstoff 7,69, Stickstoff 9,05, Sauerstoff 5,19.

Ausser diesen beiden Chinabasen ist noch eine dritte gefunden worden in einer ihrer Abkunft nach unbekannten Chinarinde, die im Aeussern einige Aehnlichkeit mit der Calisaga-Rinde gezeigt hat und vom Hafen Arica in der Provinz Arequipa in Peru nach Bordeaux gebracht worden war. Die in dieser Rinde gefundene Pflanzenbase hat nach ihrem Verschiffungsorte den Namen erhalten.

Aricin. Dasselbe krystallisirt in Nadeln, schmilzt früher, als es sich zersetzt, verflüchtigt sich aber dabei nicht, wie das Cinchonin, löst sich nicht in Wasser, schmeckt für sich, wenigstens im ersten Augenblicke, fast gar nicht, in Säuren gelöst aber sehr bitter. In Aether ist es löslich. Mit Schwefelsäure giebt es ein Salz, dessen Lösung in Wasser die charakteristische Eigenschaft besitzt, beim Erkalten zu einer Gallerte zu gestehen, sobald die Flüssigkeit vollkommen neutral ist; hält sie aber überschüssige Säure, so bildet sich ein anderes schwefelsaures Salz, das in abgeplatteten Nadeln krystallisirt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Aricin mit intensiv grüner Farbe, in sehr verdünnter aber farblos auf. Die elementare Zusammensetzung des Aricins ist,

Digitized by Google

$C^{20}H^{12}NO^3 = NH^3 + C^{20}H^9O^3 = 2143{,}87$; Kohlenstoff 70,82, Wasserstoff 7,00, Stickstoff 8,24, Sauerstoff 13,97.

Dieselbe Pflanzenbase scheint auch in der *China Cusco* gefunden zu sein und ist daher auch Cusconin genannt worden.

Die Zusammensetzung der 3 Pflanzenbasen ist demnach folgende:

Cinchonin $C^{20}H^{12}N + O$,
Chinin $C^{20}H^{12}N + O^2$,
Aricin $C^{20}H^{12}N + O^3$,

oder $C^{20}H^{12}N$ als Radical mit R bezeichnet: $R + O$, $R + O^2$, $R + O^3$.

Von diesen 3 Pflanzenbasen ist nur das Chinin, und zwar in Verbindung mit Säuren, officinell.

Chinolin. Die Chinabasen, aber auch andere Pflanzenbasen, werden, wenn sie mit Kalihydrat in einer mässig erhöhten Temperatur behandelt werden, in eine flüchtige ölartige Base umgebildet, die Gerhardt (Annal. d. Chem. und Pharm. 1842. XLII. 544) zuerst dargestellt und Quinoleïne genannt, welchen Namen aber Berzelius (Jahresber. XXIII. 1844. 357) in Chinolin umgeändert hat. Man legt Kalihydrat, von dem Wassergehalte, dass es bei + 400° C. schmilzt, in eine tubulirte Retorte, erhitzt es darin bis zum Schmelzen, bringt ein wenig pulverisirtes Cinchonin, oder auch Chinin, hinein, verschliesst die Retorte und erhitzt sie dann stärker. Die Chinabase wird braun, bläht sich ein wenig auf und entwickelt scharfe Dämpfe, die sich nebst Wasser in der Vorlage verdichten. Es vermindert sich allmählig, aber es verschwindet nicht vollkommen, und der Rückstand schwimmt fortwährend auf dem Kali. Man darf nicht zu viel von der Base auf einmal zusetzen, sondern muss davon in kleineren Portionen nach einander eintragen. In die Vorlage geht ein milchiges Wasser über, auf dessen Boden sich ein farbloses oder wenig gelbliches Oel ansammelt, das, wenn es braun ist, mit Wasser rectificirt werden muss. Bei der Bildung desselben wird kein Ammoniak frei.

Das Chinolin hat ein ölartiges Ansehen und den Geruch der Ignazbohnen, wodurch seine Gegenwart auch in geringer Menge leicht entdeckt werden kann. Es schmeckt scharf und bitter, lässt sich für sich nicht destilliren, was aber mit Wasser geschehen kann. Es sinkt im Wasser unter und ist etwas löslich darin. Es löst sich in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen. Seine Lösungen reagiren alkalisch auf geröthetes Lackmuspapier. Mit den Säuren vereinigt es sich zu geruchlosen Salzen, die bitter schmecken, doch scheint es eine schwache Base zu sein. Die Platinchloridverbindung mit Chinolin war: $C^{19}H^{11}NCl^3Pt = C^{19}H^7 + NH^4Cl + PtCl^2 = (C^{19}H^7 + NH^3) + (HCl + PtCl^2)$, wonach also das Chinolin $C^{19}H^7 + NH^3 = 4725{,}0$ ist und nach Berzelius zu den gepaarten Ammoniakverbindungen gehört.

Die Verbindungen, welche das Chinin mit den Säuren eingeht, die Chininsalze, sind im Allgemeinen theils basisch, theils neutral; die letzteren besitzen gewöhnlich eine saure Reaction. Sie sind ungefärbt, leicht löslich in Weingeist, auch in Aether, lösen sich zum Theil auch in Wasser, jedoch im Allgemeinen weniger leicht, wie die Salze des Cinchonins. Die meisten sind krystallisirbar, und die krystallisirten zeichnen sich durch einen eigenthümlichen Perlmutter- oder Seidenglanz aus. Alle haben einen bittern Geschmack, der durchgehends weit intensiver ist, wie bei den Cinchoninsalzen. Ihre wässrigen Lösungen geben mit reinen, einfach und zweifach kohlensauren Alkalien weisse, käsige, beim Erwärmen der Flüssigkeit harzartig zusammenbackende Niederschläge, die im Ueberschusse des Fällungsmittels beinahe gar nicht, wohl aber in Aether löslich sind. Durch salpetersaures Quecksilber- und Silberoxyd werden sie weiss gefällt. Hierdurch unterscheiden sich die Salze des Chinins

Digitized by Google

von denen des Cinchonins. Durch Oxalsäure, Weinsäure und Gerbesäure werden beide weiss niedergeschlagen.

Aus der grossen Anzahl der Chininsalze hat unsere Pharmakopöe nur aufgenommen: *Chinium hydrochloratum* und *Chinium sulphuricum.*

Chinium hydrochloratum. Das Chinin bildet mit der Chlorwasserstoffsäure ein neutrales und ein basisches Salz. Das erstere kann nur dadurch erhalten werden, dass man Chinin mit Chlorwasserstoffsäuregas sättigt. Durch Auflösen von Chinin in wässriger Chlorwasserstoffsäure bekommt man nur das zweite, und zwar leicht als eine harzartige Masse. Am besten bereitet man dieses basische Salz nach der von unserer Pharmakopöe aufgenommenen, zuerst von WINCKLER angegebenen Verfahrungsweise, nämlich durch wechselseitige Zersetzung von basischem schwefelsauren Chinin mit Chlorbaryum in den von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Verhältnissen, bei welchen zwar ein kleiner Antheil Chlorbaryum als überschüssig unzersetzt bleibt, was aber ohne Nachtheil ist, da dasselbe zuletzt in der Mutterlauge zurückbleibt. Es entstehen hierbei unlösliche schwefelsaure Baryterde und lösliches basisches chlorwasserstoffsaures Chinin, welches von dem Niederschlage abfiltrirt und zur Krystallisation befördert wird. Beim Erkalten der heiss filtrirten Flüssigkeit scheidet ein grosser Theil des Salzes aus, von dem man bei gelindem Abdampfen in einer + 40° C. = 32° R. nicht übersteigenden Temperatur noch mehr erhält.

Das basisch chlorwasserstoffsaure Chinin bildet kleine, nadelförmige, seidenglänzende Krystalle, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Die wässrige Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, flockigen, beim Erhitzen leicht schmelzenden Niederschlag.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist: $\overset{+}{Ch}^2ClH + 3\dot{H} = 4880{,}87$; Chinin 83,750, Chlorwasserstoffsäure 9,336, Wasser 6,914.

Chinium sulphuricum. Mit der Schwefelsäure giebt das Chinin gleichfalls ein neutrales und ein basisches Salz. Das neutrale Salz schiesst aus der deutlich sauer reagirenden Auflösung in farblosen, durchsichtigen, rechtwinkligen, vierseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung an. Es röthet Lackmuspapier, schmeckt aber nicht sauer. Zur Auflösung erfordert es 11 Th. Wasser bei + 12° C.; in Weingeist ist es leicht löslich, aber schwer in wasserfreiem Alkohol; beim Erhitzen bis + 100° C. verliert es nach BAUP 24,66 Proc. Wasser.

Die Zusammensetzung des Salzes ist: $\overset{+}{Ch}\overline{S} + 8\dot{H} = 3444{,}875$, und hiernach besteht es aus 59,38 Chinin, 14,50 Schwefelsäure und 26,12 Wasser.

Das basische schwefelsaure Chinin, das officinelle Salz, wie es bei seiner Darstellung aus der Königschina gewonnen wird, krystallisirt aus der siedend heiss gesättigten Auflösung beim Erkalten in feinen, leichten, biegsamen, seidenglänzenden Nadeln und Blättchen. Wird das gut getrocknete Salz in einer Glasflasche der Temperatur des siedenden Wassers eine halbe Stunde lang ausgesetzt, also bis auf + 100° C. erhitzt, so zeigt es die Eigenschaft, beim Schütteln der Flasche im Dunkeln zu leuchten. Es ist in Wasser weit weniger löslich als das neutrale Salz; bei gewöhnlicher Temperatur erfordert es nach BAUP 740, bei Siedhitze 30 Th. Wasser zur Auflösung. Fügt man dem Wasser etwas Schwefelsäure zu, so löst es sich leicht zu einer mit blauer Farbe schillernden Flüssigkeit auf, die selbst noch bei starker Verdünnung blaues Schillern zeigt. Weingeist von 0,85 spec. Gew. = 84 Proc. TRALLES, löst bei gewöhnlicher Temperatur $\frac{1}{60}$ seines Gewichts, in der Wärme eine viel grössere

Digitized by Google

Menge auf. Aether löst es nur in sehr geringer Menge. Das krystallisirte Salz enthält 10 Aeq. oder 19,7 Proc. Wasser, davon gehen, nach BAUP, in warmer Luft durch Verwittern des Salzes 6 Aeq. oder 11¾ Proc. weg. Beim Erhitzen schmilzt das Salz leicht und giebt dabei 8 Aeq. oder 15,7 Proc. Wasser aus, während es noch 2 Aeq. Wasser zurückhält, die beim Schmelzen nicht weggehen. Erhitzt man es stärker, so wird es zersetzt, wobei es eine rothe Farbe annimmt, und verbrennt endlich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Das basisch schwefelsaure Chinin ist $\dot{Ch}^2\bar{S} + 2\dot{H} + 8\dot{H} = 5713{,}705$, und besteht hiernach aus 74,578 Chinin, 8,736 Schwefelsäure und 19,686 Wasser. Es muss vor dem Verwittern in warmer Luft geschützt werden.

Dieses Salz macht einen bedeutenden Handelsartikel aus und ist seines hohen Preises wegen mancherlei Verfälschungen ausgesetzt. Ein reines Salz muss zunächst bei anhaltendem Glühen an der Luft vollständig und ohne Rückstand verbrennen. Waren unorganische Substanzen, wie Gips, Kreide, Boraxsäure, beigemischt, so bleiben diese im Rückstande und können leicht durch ihr chemisches Verhalten erkannt werden; Gips als ein in Wasser lösliches und seinen Bestandtheilen nach durch Chlorbaryum und oxalsaures Kali nachweisbares Salz, Kreide durch das Aufbrausen beim Uebergiessen mit Säure, Boraxsäure durch die grüne Flamme, mit welcher der Weingeist brennt, der den Rückstand aufgelöst hatte. Wenn kein Rückstand beim Verbrennen des Salzes geblieben war, so können noch organische Substanzen beigemischt gewesen sein. Zucker, und besonders krystallisirter Mannazucker, Mannit, lösen sich auf, wenn man das Salz mit dem gleichen Gewichte Wasser übergiesst; dieses nimmt einen bitterlich süssen Geschmack an und lässt beim Abdampfen den Zucker zurück. Stearinsäure bleibt zurück, wenn man das Salz in Wasser mit einem Zusatze von verdünnter Schwefelsäure auflöst. Stärkemehl giebt mit kochendem Wasser Kleister und mit Jodtinctur die bekannte blaue Reaction. Salicin wird beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure roth und lässt die einzelnen Salicinkrystallchen deutlich erkennen. Ueberhaupt zeigt concentrirte Schwefelsäure auch die andern organischen Substanzen durch eine braune oder schwarze Färbung an, da diese Säure das reine Chinin bei der gewöhnlichen Temperatur ohne Färbung auflöst.

Noch eine Verunreinigung des schwefelsauren Chinins kommt vor, nämlich mit schwefelsaurem Cinchonin, welches zu diesem Zwecke durch Störung der Krystallisation in kleinen Krystallen dargestellt worden ist. Um dieses beigemengte Salz zu entdecken, giebt es mehrere Methoden. Nach KINDT übergiesst man einen Gran des zerriebenen Salzes in einem Probirgläschen mit einer Drachme Aether, setzt dem nach dem Durchschütteln trüben Gemische eine Drachme Aetzammoniakflüssigkeit zu und wiederholt das Schütteln; war das Chininsalz rein, so scheidet sich das Gemisch bei vollkommner Auflösung so ab, dass an der Scheidegrenze beider Flüssigkeiten nichts abgesondert wird; war aber nur die kleinste Menge Cinchoninsalz darin enthalten, so wird das, wie das Chinin, durch das Ammoniak von der Säure abgeschiedene, aber in Aether unlösliche Cinchonin an der Scheidegrenze als ein weisses Pulver sichtbar. Nach CALVERT giebt die Auflösung des schwefelsauren Chinins mit einer Auflösung von Chlorkalk einen Niederschlag, der bei einem Ueberschusse des letzteren wieder verschwindet, wogegen der Niederschlag im schwefelsauren Cinchonin nicht wieder aufgelöst wird. Ein Gemisch von beiden Salzlösungen mit Chlorkalk behandelt giebt einen dem zugemischten Cinchoninsalze entsprechenden, ungelöst bleibenden Niederschlag, so dass sich diese Methode nicht nur zur Erkennung, sondern auch zur quantitativen Bestimmung des zugesetzten Cinchonin-

Digitized by Google

salzes anwenden lässt. Die Flüssigkeiten müssen aber stark verdünnt sein, damit die sich bildende schwefelsaure Kalkerde aufgelöst bleiben kann. Auch Chlorcalcium erzeugt in schwefelsaurem Cinchonin einen Niederschlag, nicht aber in schwefels. Chinin. Kalkwasser erzeugt in schwefels. Chinin einen Niederschlag, der durch einen Ueberschuss desselben wieder aufgelöst wird, wogegen der Niederschlag im Cinchoninsalze bleibend ist. Ammoniak verhält sich wie Kalkwasser. Desgleichen kohlensaures Ammoniak. Aetzkali bildet in schwefelsaurem Chinin einen pulverigen, in einem grossen Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflöslichen Niederschlag, wogegen der Niederschlag im Cinchoninsalze käsig erscheint und sich nicht wieder auflöst. Aetznatron löst in beiden Salzen die Niederschläge nicht wieder auf, wogegen die Carbonate beider Alkalien beide Niederschläge wieder auflösen.

Noch eine andere Prüfungsmethode ist folgende. Wenn 12 Gran reines schwefelsaures Chinin in einer Flasche mit 3500 Gran destillirten Wassers übergossen und leicht verschlossen im Wasserbade digerirt werden, bis alles aufgelöst ist, so scheiden sich nach 24 Stunden einige federartige Krystalle aus. Wenn nun ein anderes zu prüfendes Salz sich ebenso verhält, so ist die Reinheit desselben ausser Zweifel. Diese Prüfungsmethode beruht darauf, dass das schwefelsaure Chinin bei gewöhnlicher Temperatur weit mehr als 300 Th. Wasser zu seiner Auflösung bedarf. Hat sich in der Probesolution nichts ausgeschieden, so setzt man noch 1 Gran Chininsalz zu und erwärmt bis zur Auflösung; ist dann nach 24 Stunden eine gleiche krystallinische Ausscheidung erfolgt wie in der Normalsolution, so ist anzunehmen, dass die Verunreinigung $^1/_{13}$ betrage. Hat sich nichts ausgeschieden, so setzt man abermals 1 Gran Chininsalz hinzu und verfährt wie oben. Kommen diesmal Krystalle zum Vorschein, so beträgt die Verunreinigung $^2/_{14}$, bei dem dritten Zusatze von 1 Gran Salz $^3/_{15}$ u. s. w.

Ausser diesen beiden officinellen Chininsalzen ist noch in den medicinischen Gebrauch gezogen worden:

Chinium valerianicum, *baldriansaures Chinin.*

Zur Darstellung dieses Präparats wird reines Chinin in starkem Alkohol bei gelinder Wärme aufgelöst und diese Auflösung mit Baldriansäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, dann mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt und das Fluidum unter fleissigem Umrühren bei einer Wärme von 50° C. abgedunstet. Sobald der Alkohol verdunstet ist, fängt das baldriansaure Chinin an zu krystallisiren, und die Krystalle, welche bald einzeln, bald in Gruppen anschiessen, vermehren sich allmählig. Sie bestehen aus 2 Aeq. Chinin, 1 Aeq. Baldriansäure und 2 Aeq. Wasser. In der Wärme verlieren die Krystalle das Wasser und das Salz nimmt eine harzartige Beschaffenheit an; wird die Wärme noch weiter gesteigert, so verflüchtigt sich die Valeriansäure.

Das valeriansaure Chinin hat den Geruch der Säure und den bittern Geschmack der Base. Es ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, wenn es aber das Wasser verloren hat, so ist es nur noch in Weingeist löslich. Erhitzt man die wässrige Lösung des Salzes bis zum Kochen, so wird es wie durch die trockne Wärme zersetzt; es scheidet sich Valeriansäurehydrat aus, das als ölige Tropfen auf der Flüssigkeit schwimmt und sich nicht eher wieder auflöst, als bis man Weingeist zusetzt. WITTSTEIN fand das krystallisirte Salz bestehend aus $\dot{Ch}^2\bar{V}a + 24\dot{H} = 7936$, und in 100 Th. aus 51,41 Chinin, 14,72 Baldriansäure und 33,87 Wasser; das harzartige Salz aber aus $\dot{Ch}^2\bar{V}a + 4\dot{H} = 5696$, und in 100 Th. aus 74,63 Chinin, 20,50 Baldriansäure und 7,87 Wasser.

Digitized by Google

Cinnabaris. *Zinnober.*

(Bisulphuretum Hydrargyri. *Doppeltschwefel-Quecksilber.*)

Eine dichte, strahlige, zerbrechliche, schwere Masse von graubläulicher, beim Reiben rother Farbe, im Feuer völlig flüchtig. Wird in chemischen Fabriken aus Quecksilber und Schwefel bereitet. Es kommt im Handel auch präparirter Zinnober vor, von scharlachrother Farbe, aber man sehe sich vor, dass er nicht verfälscht sei.

Der Zinnober war schon den Griechen bekannt. Nach THEOPHRASTUS ERESIUS, der 321 v. Chr. Geb. lebte, soll er, damals *Minium* genannt, durch KALLIAS, einen Athenienser, 500 J. v. Chr. erfunden worden sein In der Folge fand man ihn sehr häufig in der Erde (natürlicher Zinnober, Bergzinnober, *Cinnabaris nativa*), und benutzte ihn zur Abscheidung des Quecksilbers.

Der natürliche Zinnober kommt sehr häufig vor, hauptsächlich in dem vormaligen Herzogthume Zweibrücken, zu Almaden in Spanien, zu Idria in Friaul, zu Guenca-Velica in Peru u. s. w. Zuweilen ist er in regelmässigen sechsseitigen Säulen krystallisirt, sonst auch faserig und staubartig, häufiger in unförmlichen, mehr oder weniger unreinen dunkelrothen Massen. Da er sehr selten rein ist, so darf er nicht zum medicinischen Gebrauche angewendet werden, indem er oft Arsenik, Wismuth und mehrere andere Metalle enthält; er wird nur zur Ausscheidung des Quecksilbers benutzt. Bisweilen findet man jedoch auch den natürlichen Zinnober von einer ausserordentlichen Schönheit; so wird zu Almaden in Spanien der krystallisirte reine Zinnober für sich eingesammelt, um als Malerfarbe angewandt zu werden, und er ist von Siegellackfabrikanten besonders gesucht.

Der künstliche Zinnober wird folgendermassen bereitet. 4 Theile Schwefel werden in einem irdenen unglasirten Geschirre geschmolzen und dazu, unter stetem Umrühren und in kleinen Portionen, 25 Theile vorher in einem Schmelztiegel oder eisernen Löffel stark erwärmtes Quecksilber zugegossen. Beide verbinden sich unter Wärmeentwickelung und die Masse entzündet sich, wobei man sie, um den Zutritt der Luft abzuhalten, mit einem bereit gehaltenen Deckel bedecken muss. Diese Entzündung muss aber abgewartet werden, weil sie sonst bei der Sublimation unter heftiger Explosion und Zerschmetterung der Gefässe erfolgen würde. Man erhält dann eine schwarze, nicht metallische Masse, die man, um den etwa überflüssig darin enthaltenen Schwefel abzuscheiden, zum feinen Pulver reibt und in einer Theetasse auf einer Sandkapelle erhitzt, wobei der mit dem Quecksilber nicht verbundene Schwefel abdampft. Das erhaltene schwarze Pulver wird darauf in einen kleinen gläsernen Kolben eingelegt, dessen Hals nur unvollkommen verschlossen ist, und bei der Glühhitze in einem Tiegelbade sublimirt. Doch muss die Flamme nicht an den obern Theil des Kolbens schlagen, weil sonst das Sublimat sich völlig verflüchtigen, auch wohl das Glas eine Schmelzung erleiden könnte. Die Kohlen dürfen daher nicht ganz bis an den Rand des Tiegels reichen. Während der Sublimation hat man darauf zu sehen, dass der Hals des Kolbens von dem sich anhäufenden Zinnober nicht völlig verstopft werde, indem man von Zeit zu Zeit mit einem vorher erwärmten eisernen Stabe die Oeffnung untersucht. Da der untere Theil des Kolbens glüht, so kann man durch eine gelassene Oeffnung sehr gut beobachten, wann die Sublimation beendigt ist, indem dann auf dem Boden des Kolbens wenig oder gar nichts mehr vorhanden ist. Man kann jetzt das Glühen noch einige

Digitized by Google

Zeit fortsetzen, wodurch die Röthe des Zinnobers erhöht wird. Man erhält dann eine dunkelrothe, grauviolett metallisch glänzende, im Bruche krystallinische Masse, die durch Feinreiben hochroth wird.

Die fabrikmässige Bereitung des Zinnobers geschieht besonders in Holland, und die Sublimation wird in grossen irdenen, beschlagenen Töpfen über freiem Feuer vorgenommen. Je grösser die Quantität Zinnober ist, die man auf einmal darstellt, desto schöner wird die Farbe. Es ist ausserdem nöthig, bei dieser Bereitung reines Quecksilber und reinen Schwefel anzuwenden und den freien Schwefel abzudampfen, welcher sich sonst während der Sublimation in den Zinnober mit einmischt und seine Farbe verdirbt.

Wenn Quecksilberchlorid (ätzender Quecksilbersublimat) durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas vollständig zersetzt wird, so erhält man einen Niederschlag von gleicher Zusammensetzung wie der Zinnober, er ist aber schwarz, voluminös, pulverförmig und gleicht dem Ansehen nach dem Zinnober nicht im Mindesten; bei der Sublimation giebt er jedoch Zinnober, ganz so wie die schwarzgraue Masse, welche man durch Zusammenschmelzung des Quecksilbers und des Schwefels erhält. Die Farbe hängt hier also gänzlich von der Aggregation der Theile ab.

Es könnte hiernach scheinen, als wäre die Sublimation eine nothwendige Bedingung zur Entstehung der rothen Farbe, man hat indessen mehrere Methoden, sie auch auf dem nassen Wege hervorzubringen. Die sicherste ist nach Kirchhoff folgende: 300 Theile Quecksilber werden in einem Mörser von Porzellan mit 68 Th. Schwefel gerieben, welcher mit etwas kaustischem Kali angefeuchtet ist, bis das Quecksilber geschwefelt wird. Es werden hierauf 160 Th. in eben so viel Wasser aufgelöstes Kali zugesetzt und die Masse unter stetem Umrühren über der Flamme einer Lampe zwei Stunden erhitzt, wobei das abdampfende Wasser wieder durch neues ersetzt wird. Nach Verlauf dieser Zeit wird nicht mehr Wasser zugesetzt, sondern man lässt die Masse unter fortgesetztem Reiben sich concentriren. Sie wird nun allmählig röther, nimmt eine gelatinöse Consistenz an und erhält sehr schnell eine vorzüglich schöne rothe Farbe. Das Gefäss wird dann sogleich vom Feuer genommen, weil beim fortgesetzten Erwärmen die Farbe wieder in ein schmuziges Braun verwandelt wird.

Brunner (Pogg. Annal. 1829. XV. S. 593) hat folgendes Verhältniss: 300 Th. Quecksilber, 114 Th. Schwefel und 75 Th. Kali als das beste, und eine Temperatur von + 45° C. = 36° B. als die höchste gefunden. Aehnlich ist die von Döbereiner (Schw.-Seid. Jahrb. I. 1831. S. 380) gegebene Vorschrift. Nach Döbereiner bringt man 1½ At. metallisches Quecksilber mit einer concentrirten Auflösung von 1 At. Schwefelleber (fünftes Schwefelkalium, KS^5, s. Kalium sulphuratum) in Berührung und reibt dasselbe unter gelindem Erhitzen so lange, bis das Quecksilber in eine dunkelrothe pulverige Masse verwandelt ist, wozu bei 1 Pfund Quecksilber 1—1½ Stunde Zeit erfordert werden. Der von der Flüssigkeit abgesonderte Zinnober wird dann mit etwas verdünnter Aetzkalilauge bei 40—50° C. = 32—40° R. so lange gerieben, bis er brennend roth erscheint. Die erstere Flüssigkeit kann durch Sättigen mit Schwefel wieder zur Zinnoberbereitung tauglich gemacht werden. Nach Liebig digerirt man (aus Quecksilberchloridlösung durch Aetzammoniak) frisch gefällten, noch feuchten weissen Präcipitat mit hydrothionsaurem Ammoniak, welches so viel Schwefel wie möglich aufgelöst hat, wobei das zuerst gebildete schwarze Schwefelquecksilber nach wenigen Minuten sich in lebhaft rothen Zinnober umwandelt, den man zur Erhöhung seiner Farbe noch mit concentrirter Aetzkalilauge digeriren kann.

Der Zinnober besteht nach Sefström's Versuchen aus 86,29 Quecksiber und

Digitized by Google

13,74 Schwefel, und ist hiernach zusammengesetzt aus 1 At. Quecksilber (= 1265,822) und 1 At. Schwefel (= 201,165), erhält also die Zahl HgS = 1466,987. Das aus Quecksilberoxydulsalzen durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelquecksilber von schwarzer Farbe enthält auf 2 At. Quecksilber 1 At. Schwefel, also nur halb so viel Schwefel, wie der Zinnober und das aus Quecksilberoxydsalzen durch Schwefelwasserstoff gefällte, gleichfalls schwarze Schwefelquecksilber, welches letztere durch Sublimation in Zinnober umgeändert wird. Daher die Bezeichnung des Zinnobers als *Bisulphuratum Hydrargyri*. Die Farbe des Zinnobers hängt hauptsächlich von seinem Aggregationszustande ab. Wird er erhitzt, so geht seine rothe Farbe anfangs in das Bläuliche, bei 250° C. = 200° R. in das Braune und bei noch höherer Temperatur in das Schwarze über. Erkaltet der Zinnober vor einer Temperatur, bei der seine Sublimation noch nicht beginnt, so tritt nach dem Erkalten seine rothe Farbe wieder ganz hervor; sowie aber ein Theil desselben verflüchtigt ist, so bleibt auch der Rückstand verhältnissmässig schwarz (Fikentscher in Buchn. Repert. XXXIII. S. 429). Beim Glühen in freier Luft wird er zersetzt, giebt metallisches Quecksilber und schwefligsaures Gas aus. Mit kaustischen, feuerfesten Alkalien, alkalischen Erden, mit den meisten andern Metallen oder mit ihren Oxyden geglüht, wird er zersetzt und in allen diesen Fällen destillirt metallisches Quecksilber über. Er wird weder von Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, noch von den Auflösungen kaustischer Alkalien angegriffen, aber in Königswasser wird er aufgelöst und mit Chlor verbindet er sich unter Feuererscheinung, wobei sich Quecksilberchlorid und Chlorschwefel bilden.

Der im Handel vorkommende Zinnober erscheint in mehr oder weniger ansehnlichen Massen, die aus strahlig auseinanderlaufenden Nadeln von einem grauvioletten metallischen Glanze bestehen, welcher durch Pulvern und Reiben ins Hochrothe übergeht. Das spec. Gew. ist 8. Die Schönheit der rothen Farbe soll durch etwas während des Reibens zugesetzte sehr verdünnte Salpeter- oder Essigsäure sehr erhöht werden. Die grösste Vollkommenheit seines äussern Ansehens erhält er durch das Präpariren auf dem Reibsteine mit Wasser oder Weingeist, und in diesem Zustande giebt er unter dem Namen Vermillon eine schöne rothe Malerfarbe ab, wobei der aus China in Päcken uns zugeführte, die wieder 10 kleine mit chinesischen Figuren bezeichnete Päckchen enthalten, sich durch eine sehr hohe und schöne Farbe besonders auszeichnet. Seine Farbe wird gemeiniglich um so schöner, je feiner er zertheilt ist.

In der Medicin wurde er sonst zum Färben verschiedener Arzneimittel angewandt; auch ist er zum Räuchern bei syphilitischen Krankheiten empfohlen.

Wenn der Zinnober rein und gut ist, muss er die erwähnten äussern Kennzeichen haben, ferner sich, ohne sich zu zersetzen und ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen, sublimiren. Verfälschungen, die jedoch nur bei dem präparirten Zinnober vorkommen können, mit Mennige oder Drachenblut oder dergleichen fremdartigen Substanzen, würden sich hierdurch leicht erkennen lassen. Ein mit Mennige verfälschter Zinnober hat zum Theil schon an sich nicht eine so schön rothe Farbe, sie schielt mehr ins Pomeranzenfarbige, diese wird aber durch Salpetersäure, die braunes Superoxyd bildet, viel dunkler gemacht, was jedoch nur bei einem etwas bedeutenden Gehalte an Mennige deutlich hervortreten kann, und, worauf Frickhinger aufmerksam gemacht hat, dann ausbleibt wenn der Zinnober, was jetzt nicht ganz selten der Fall ist, zur Erhöhung der Farbe etwas Schwefelantimon enthält, dessen beide Bestandtheile durch die Salpetersäure oxydirt werden, zu Antimonoxyd und Schwefelsäure, welche letztere mit der Mennige schwefelsaures Bleioxyd giebt, so dass die Farbe des Zinnobers etwas heller wird und in der abfiltrirten Säure kaum eine Spur von Blei entdeckt

Digitized by Google

werden kann. Der damit gekochte Essig nimmt einen süssen Geschmack an und wird durch schwefelwasserstoffhaltiges Wasser schwarz niedergeschlagen; vor dem Löthrohre bleibt auf der Kohle ein Bleikorn. Drachenblut färbt den mit dem Zinnober digerirten Weingeist roth und verbreitet auf Kohlen einen balsamisch-harzigen Geruch. Braunroth und Ziegelmehl färben die Salzsäure gelb und sind feuerbeständig. Rother Arsenik giebt auf glühenden Kohlen Knoblauchsgeruch, welche Verfälschung auch sicherer dadurch entdeckt wird, dass man 1 Th. mit 5 Th. Königswasser digerirt, die Auflösung filtrirt, mit kohlensaurem Kali das Quecksilberoxyd abscheidet und die wieder mit Essig- oder Salzsäure gesäuerte filtrirte Flüssigkeit auf Arsenik mit Schwefelwasserstoff, Kupfersalmiak u. s. w. prüft.

Cinnamomum acutum. *Zimmt.*

(Zinnamomum Zeylanicum? Nees ab E. Laurus Cinnamomum L. Laurineae.)

Die innere Rinde der Aeste, vielfach zusammengerollt, sehr dünn, aus dichten, beim Bruche sichtbaren Fasern zusammengewebt, von braunrother Farbe, von angenehmem Geruche und süsslich gewürzhaftem Geschmacke. Weicht von der Zimmtkassie ab sowohl durch die dichten und nicht zerstreuten Fasern als durch die geringere Dicke.

Wird aus Ostindien zu uns gebracht.

Cinnamomum zeylanicum Nees v. Es.
Synon. Laurus Cinnamomum L.
Abbild. Hayne XII. 20 u. 21. Pl. med. 128. G. u. v. Schl. 265.
Syst. sexual. Cl. IX. Ord. 1. Enneandria Monogynia.
Ord. natural. Laurineae.

Ein schöner Baum von 20—30 Fuss Höhe, der bis 1½ Fuss dick wird, auf der Insel Ceylon einheimisch, im südlichen und westlichen Theile einst ganze Wälder bildend, jetzt noch häufiger auf Ceylon und in andern tropischen Gegenden, Südamerika, Isle de France, Martinique, Java (Hayne's *variet. cordifolia*), angebaut. Doch soll die Rinde des in Amerika cultivirten Baumes in ihren Eigenschaften weit mehr mit der Zimmtkassie übereinkommen. Unser Baum hat aussen eine graubraune, innen röthliche oder gelbrothe, an den jungen Aesten ganz glatte Rinde. Die gegenständigen gestielten Blätter, etwa 3—5 Zoll lang, 1½—2½ Zoll breit, horizontal oder abwärts gebogen, sind in der Jugend schön roth, variiren aber in der Form vom Eiförmigen zum Ovallänglichen bis ins schwach Herzförmige an der Basis; die wilden oder verwilderten Bäume zeigen die Blätter auch an dem Blattstiele verschmälert und zugespitzt. (Darauf sind die Varietäten *C. zeylanicum vulgare* und *cordifolium* von Hayne gegründet.) Uebrigens sind die Blätter vorn lang-zugespitzt, immer ganz glatt, kahl, glänzend grün, etwas lederig, unten blässer, mit drei nahe an der Basis zusammenstossenden Hauptnerven und meist zwei schärferen Nebennerven. Die end- und achselständigen Blüthenrispen sind länger als die Blätter, meist wiederholt dreitheilig; die Blüthe grau-seidig, innen gelblich weiss, ins Grünliche. Frucht eine 5—8 Zoll lange ovale Beere, anfangs grün, später roth, bei der Reife bläulichbraun und schwärzlich.

Vom Mai bis October wird die Rinde der jüngern 3—5jährigen Aeste und

Digitized by Google

eben so alten Stämmchen abgeschält, von den äussern Schichten befreit, so dass fast nur der Bast übrig bleibt, getrocknet, in 4—4½ Fuss lange, fast papierdünne Röhren gerollt und in Ballen von circa 90 Pfund englisch in den Handel gebracht. Ceylon allein soll jährlich an 40,000 Centner liefern. Der aus den übrigen Colonien steht dem ceylonischen nach. Wenn gleich die Alten den Zimmt gekannt zu haben scheinen, so mögen doch unter ihrem Κιννάμωμον auch andere aromatische Rinden verstanden worden sein. (Vgl. BONASTRE in BRANDES' Archiv XXIV. S. 255.) Genauer bekannt und allgemeiner angewendet wird der Zimmt erst seit VASCO DE GAMA's zweiter Fahrt nach Ostindien.

Der Zimmtbaum ist nicht blos durch die Rinde so wichtig, es werden auch aus andern Theilen des Baumes aromatische Producte gewonnen. So wird aus der Wurzel und den alten Stämmen ein kostbarer Kampher und ein ätherisches kampherartiges Oel destillirt; aus den nelkenartig riechenden und schmeckenden Blättern eine Art *Oleum Caryophyllorum*, aus den Blüthen ein aromatisches Wasser, aus den Früchten ein dem Wachholderöle nahe kommendes zimmt- und nelkenähnliches Oel. Aus den Früchten kocht man auch ein festes, talgartiges wohlriechendes Oel zu Salben, zu Kerzen, die dem Könige von Candy geliefert wurden.

Wir erhalten den Zimmt in dünnen, glatten, zusammengerollten Stücken von gelbröthlicher Farbe. Er ist zähe, auf dem Bruche faserig, sein Geschmack angenehm aromatisch, erwärmend, mit etwas Süssem gemischt. Ein in den Mund genommenes Stückchen erweicht in demselben und zerfliesst gleichsam. Der vorzüglichste Bestandtheil ist das ätherische Oel; ausserdem finden sich in der Rinde nach VAUQUELIN: Gerbestoff, Schleim, Farbestoff und eine Säure.

Coccionella. *Kochenille.*

(Coccus Cacti L. *Zu den Halbdeckflüglern gehörige Insekten.*)

Kleine, in der Quere runzlige, oberhalb röthlich-schwärzliche, mit einem weissen Reife besprengte, unterhalb weissliche Insekten, mit wahrnehmbaren Rudimenten von Füssen, beim Reiben roth. Die getrockneten Weibchen werden aus den westlichen Gegenden Mexiko's angebracht. Man sehe darauf, dass nicht Blei beigemischt sei.

Die Kochenille wurde gegen das Jahr 1526 in Europa bekannt. Sie wurde anfangs für ein Samenkorn gehalten, doch wies schon ACOSTA 1530 den animalischen Ursprung derselben nach. Es ist ein zur Ordnung der Halbdeckflügler mit gleichen Flügeln und zur Familie der Schildläuse gehöriges Insekt. Es hat nur ein Gelenk an den Füssen und einen einzigen Haken an deren Wurzel. Das Männchen ist schmal und roth, hat keinen Stachel und zwei Flügel, welche sich wagerecht über den Körper zusammenlegen; der Leib endigt in zwei Borsten. Das Weibchen ist ungeflügelt, länglich, unten und oben etwas flach und hat einen Saugrüssel; die Fühlhörner sind fadenförmig oder borstenförmig. Die Farbe ist bald blass-, bald braunroth, wird aber bei dem trächtigen Weibchen mit einer feinen Wolle bedeckt. (BRANDT und RATZEBURG med. Zoolog. II. S. 247.)

Die Kochenille hält sich eigentlich auf mehreren Bäumen in den Wäldern von Mexico auf, erlangt aber daselbst bei weitem nicht die Güte, zu welcher sie die Einwohner durch Cultur zu bringen wissen. Zu diesem Zwecke legen sie um ihre Wohnungen Pflanzungen von Cactus- oder Fackeldistelarten an, welche Pflanzen sich am besten zur Nahrung des Insektes zu eignen scheinen,

Digitized by Google

besonders die gemeine Fackeldistel oder der Kochenillecactus, welcher auch in Europa (und selbst im südlichen Deutschland) wildwachsend, bei uns aber in Gewächshäusern, unter dem Namen: indianische Feige, gefunden wird.

Die Einwohner holen die Weibchen aus den Wäldern, ehe diese ihre Eier legen, und setzen sie, oder die bei der letzten Sammlung zurückgelassenen und den Winter über auf den saftigen Blättern des Cactus in ihren Häusern erhaltenen, zu 10 oder 12 bei einander in kleine, aus den Fasern der Cocosnuss oder aus Baummoos gemachte Nesterchen, welche sie auf den Stacheln der Cactuspflanzen befestigen. Das Insekt legt dabei seine Eier und stirbt; sein Körper trocknet aus und verwandelt sich in eine harte Schale, welche die Eier umgiebt und gegen äussere Zufälle schützt. Nachdem die Eier auf diese Weise gleichsam ausgebrütet worden, schlüpfen die Jungen aus, bedecken zu Tausenden die Pflanze, hängen sich darauf fest, und machen alle ihre Verwandlungen durch. Zuletzt bleiben die Weibchen unbeweglich sitzen, die Männchen bekommen Flügel, nähern sich den Weibchen, befruchten sie und sterben bald darauf. Jetzt werden die Weibchen, welche allein auf der Pflanze zurückgeblieben sind, eingesammelt, indem man sie mit einem Pinsel auf ein untergelegtes Tuch abkehrt; man lässt aber eine gewisse Anzahl auf der Pflanze zurück, damit sie eine zweite Brut und diese eine dritte erzeuge, welche noch in demselben Jahre eingesammelt werden. Die Kochenille von der ersten Ernte ist die beste, und die von der letzten die schlechteste. Diese durch Cultur erhaltene Kochenille hat Vorzüge vor der wilden in den Wäldern gesammelten, welche kleiner ist und eine viel schwächere, nicht so feste Farbe giebt. Die Akklimatisation der Kochenille ist neuerlich in Spanien und namentlich in Malaga vollkommen gelungen, wo die Cactus in so grosser Menge wild wachsen, wie in Amerika, und ganze Cactuspflanzungen angelegt werden.

Es finden sich im Handel zwei Sorten von cultivirter Kochenille, wovon man die eine mit dem Namen der schwarzen, die andere mit dem der grauen oder der gefurchten Kochenille belegt. Die zwischen beiden befindlichen Unterschiede leitet man von den verschiedenen Methoden ab, welche man zur Tödtung des Insekts nach seiner Einsammlung anwendet. Die eine derselben soll darin bestehen, dass die gesammelte Kochenille in ein Säckchen gebunden, dann in siedendes Wasser getaucht und hierauf getrocknet wird. Nach der andern wird das Insekt auf Horden ausgebreitet und durch Anwendung von Ofenwärme, oder auch auf geheizten eisernen Platten ausgetrocknet. Das erste Verfahren liefert die schwarze oder rothbraune, das zweite die aschgraue oder gefleckte Kochenille. Der silberartige Schein, welchen die letztere besitzt, rührt von einer weisslichen Materie her, welche in den Zwischenräumen der Ringe oder der Querrunzeln des Thieres sich befindet. Die Schwierigkeit, diese Materie von den Thieren abzusondern, verbunden mit der noch grössern, sich eine graue Kochenille, bevor sie irgend eine Veränderung erlitten hat, zu verschaffen, hindern die Erkenntniss derselben; nach Guibourt ist dieselbe unter der Loupe krystallinisch und von fettiger, zugleich aber ziemlich flüchtiger Beschaffenheit, so dass sie sich auch an dem über den Insekten befindlichen Theile des Glases anlegt und es verdunkelt.

Die gefleckte Kochenille wird gewöhnlich der schwarzen vorgezogen, obgleich Versuche gelehrt haben, dass die letztere eben so viel Farbestoff liefert als die erstere; ja Guibourt giebt an, dass die schwarze Kochenille grösser sei, ein gesättigter rothes Pulver gebe und den Vorzug verdiene. Diese Kochenille sei durch Cultur mehr veredelt, habe hiedurch den wolligen Ueberzug verloren und sei grösser geworden. Bisweilen soll der schwarzen Kochenille das silberartige Ansehen durch fein gepulverten Talk ertheilt werden, und früher soll man

Digitized by Google

sich auch hierzu des Gipses und des Bleiweisses bedient haben, welche der Kochenille aber nur ein matt weisses Ansehen ertheilen. In neuerer Zeit hat man den weissen Ueberzug aus metallischem Blei bestehend gefunden, welches bis 12 Proc. und darüber vom Gewichte der Kochenille betrug. Wenn man solche Kochenille sehr fein zerreibt und dann vorsichtig schlämmt, so bleibt das blanke Metall zurück. Auch lässt sich das Blei durch Essigsäure ausziehen. Ferner sind Verfälschungen mit blei- und antimonhaltigen Hüttenproducten vorgekommen. Ein anderes weissliches Pulver auf der Kochenille ist als Stärkemehl erkannt worden. Dieser möglichen Verfälschung wegen wird in Frankreich der schwarzen Kochenille durchweg der Vorzug gegeben, und dieselbe theurer bezahlt. Diese Sorte ist rabenschwarz und glänzend, wie mit einem schwarzen Lacke überzogen, augenscheinlich auch von der Kochenille verschieden, die durch Eintauchen der Insekten in heisses Wasser erhalten wird. Nach Hänle (Buchn. Repert. XVII. 1834. S. 239.) kann man der Kochenille diese glänzend schwarze Farbe ertheilen, wenn man dieselbe mit Wasser, dem $\frac{1}{8}$ Weingeist zugesetzt ist, in einem Sacke oder sonst einem schicklichen Gefässe eine Zeit lang bewegt, theils um den ihr etwa anhängenden Talk abzulösen, theils um die ganze Oberfläche, welche das Wasser nicht leicht annimmt, zu benetzen. Im nassen Zustande ist die Kochenille schwarz, wird aber beim Trocknen wieder braun. Um dieses zu verhindern, braucht man sie nur mit Mimosenschleim, der $\frac{1}{4}$ Gummi enthält, zwischen den Händen zu verarbeiten, und auf Brettern ausgebreitet zu trocknen. Sie darf nicht lange mit dem Wasser in Berührung bleiben, denn sie quillt darin auf und zerfällt dann leicht unter der Arbeit.

So wie die Kochenille im Handel vorkommt, hat sie kaum noch einige Aehnlichkeit mit einem Insekt; wenn man sie aber in Wasser taucht, so werden die Füsse und Ringe des Insekts sichtbar. Der Geschmack ist scharf, bitterlich und zusammenziehend; durchs Alter vergeht ihre Farbe nicht, denn man hat gefunden, dass Kochenille, die 130 Jahre alt war, noch eben so gut als frische zum Färben gebraucht werden konnte. Von dieser Waare kommen jährlich wenigstens 800,000 Pfund nach Europa, und zu jedem Pfunde gehören wenigstens 70,000 Insekten.

Von dieser Kochenille ist die deutsche oder polnische verschieden (*Coccionella polonica*). Man findet dieselbe in Preussen, Polen und ganz Deutschland, in Gestalt purpurrother und violettröthlicher Bläschen von der Grösse des Hanfsamens, an den Wurzeln verschiedener Kräuter, und besonders des perennirenden Knauels (*Scleranthus perennis*), woran sie sich vornehmlich um Johannis zeigen. Es ist ein dem vorigen sehr ähnliches Insekt. Ein ähnliches Insekt findet sich auch am Ararat an den Wurzeln der *Poa pungens*. (Pharm. Centr.-Bl. 1833. S. 649.) Es scheint noch bedeutend grösser als *Coccus polonicus* zu sein, und in einem Pfunde sollen nur 30,000 Stück enthalten sein; es enthält, wie das polnische, eine grosse Menge Fett, wodurch die Benutzung zum Färben sehr erschwert wird.

Die Kochenille ist von John und den Herren Pelletier und Caventou untersucht worden. Das Verfahren der Letzteren ist folgendes: die Kochenille wird mit kochendem Aether behandelt, bis alle auflöslichen Theile ausgezogen sind. Der Aether nimmt hierbei einen pomeranzengelben, riechenden, fetten Stoff auf, welcher aus etwas Carminium, Talg- und Oelstoff, dann aus einem sauren, riechenden Stoffe besteht. Wird die mit Aether ausgezogene Kochenille mit kochendem absoluten Weingeiste behandelt, so erhält man eine gelblichrothe Tinctur. Bei dem Erkalten und durch freiwilliges Verdunsten lässt die Flüssigkeit einen körnigen, gewissermassen krystallinischen Stoff von einer sehr schönen rothen Farbe fallen, welcher sich in Wasser vollständig, in kaltem rectificirten

Digitized by Google

Weingeiste aber nur unvollkommen auflöst. Durch den letztern wird ein bräunlicher, thierischer Stoff ausgeschieden. Der von dem Alkohol aufgelöste Antheil des rothen Stoffes ist noch nicht reines Carminium; wenn man nämlich die Flüssigkeit mit gleichen Theilen Aether vermischt, so fällt der reine Carmin zu Boden, und der Aether hält sodann noch etwas Weniges von dem fetten Stoffe, welcher schon vom Anfange durch denselben ausgezogen wurde. Der Rückstand von den Abkochungen mit Aether und Weingeist ist noch sehr gefärbt, weil das Carminium durch den thierischen, in Alkohol unauflöslichen Stoff geschützt ist. Man kann daher auch wässriges Kochenillendecoct zuerst durch salpetersaures Silber fällen, wo thierische Materie mit etwas Farbestoff gefällt wird, dann durch essigsaures Blei, wo das reine Carminium mit dem Bleioxyde niederfällt und von diesem durch Hydrothionsäure abgeschieden werden kann. Der Rückstand von den Abkochungen der Kochenille, welche allen Farbestoff aufgenommen haben, ist eine durchscheinende, gallertartige Substanz, welche eine bräunliche Farbe besitzt und nur an einigen Stellen farblos ist. Diese ist das Gerippe des Insekts.

Der ausgeschiedene Farbestoff, Carminium, nach John Carminstoff, ist purpurroth, fein krystallinisch, körnig und luftbeständig; schmilzt ungefähr bei 40° R. Seine Zusammensetzung ist nach Pelletier $C^{16}H^{36}NO^{10} = 2473{,}745$, und in 100 Th. 49,35 Kohlenstoff, 6,66 Wasserstoff, 3,57 Stickstoff und 40,42 Sauerstoff. Durch Chlor wird er schnell, durch Jod langsamer gelb. Er löst sich leicht in Wasser und Weingeist, ist aber in Aether, flüchtigen und fetten Oelen unlöslich. Die wässrige Lösung giebt beim Abdampfen einen Syrup, aber keine Krystalle. Mineralsäuren ändern die Farbe in Gelb um; Weinstein und Sauerkleesalz bewirken scharlachrothe Färbung, die leicht löslichen Alkalien aber eine violette, welche Färbung aber schon mit einer schwachen Zersetzung verknüpft ist. Die Thonerdesalze, selbst die säuerlichen, färben die wässrige Lösung carmoisinroth, besonders in der Hitze ohne alle Fällung. Salzsaures Zinnoxydul, Zinnchlorür, wird scharlachroth gefärbt ohne Fällung; fügt man Thonerdehydrat hinzu, so entsteht ein schön rother Lack, der beim Erhitzen nicht carmoisinroth wird.

Preisser (Journ. f. prakt. Chem. XXXII. 459.) hatte die vegetabilischen Farbestoffe und auch das Coccusroth durch Verbindung mit Bleioxydhydrat und Abscheidung durch Schwefelwasserstoff im reinen ungefärbten Zustande darzustellen gesucht, indessen hat Elsner (ebend. XXXV. 1845. 377.) diese farblosen Farbestoffe als Verbindungen derselben mit dem überschüssigen Schwefelwasserstoffe nachgewiesen, die ihre respectiven Farben wieder annehmen, wenn man das Gas dadurch entfernt, dass man die Flüssigkeit in einem völlig damit erfüllten, und mit einem Gasleitungsrohre versehenen Kolben erwärmt; in dem Masse, wie der Schwefelwasserstoff gasförmig entweicht, tritt die ursprüngliche Farbe wieder auf. Aber auch das von Pelletier und Caventou dargestellte Coccusroth ist, wie Arppe (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1845. LV. 401.) gezeigt hat, noch nicht ganz reiner Farbestoff.

Auf die oben angegebenen Eigenschaften des Coccusroth gründet sich die Bereitung des Carmins, einer der feinsten Lackfarben von glänzendem Hochroth. Zu 3—4 Mass in einem kupfernen wohl verzinnten Kessel befindlichen siedenden Wassers setzt man eine Unze fein geriebene Kochenille (Einige setzen noch 1 Quentchen feingeriebene Weinsteinkrystalle zu, John nimmt gleich auf 2 Unzen Kochenille 1½ Quentchen Zinnsolution und 1 Quentchen Natron hinzu) und lässt höchstens 8 Minuten sieden, worauf man 2 Scrupel reinen gepulverten römischen Alaun (nach John) hinzustreut, wovon die Tinctur sogleich eine angenehme Röthe erhält. Nach einigen Minuten Aufwallen lässt man eine Stunde

Digitized by Google

hindurch das Kochenillepulver sich gänzlich zu Boden setzen, giesst dann bei der behutsamsten Neigung des Kessels, damit das Pulver nicht aufgerührt werde, das rothe Decoct durch zartes Nesseltuch, und verwahrt selbiges in grossen und wohlbedeckten Zuckergläsern oder Porzellanschalen. Nach drei Tagen hat sich der Carmin abgesetzt, welcher sorgfältig und vorsichtig von der Flüssigkeit durch weisses Druckpapier geschieden, mit warmem Wasser gut ausgesüsst und dann getrocknet wird. Aus der Flüssigkeit kann durch Zinnauflösung noch mehr Carmin niedergeschlagen werden, der aber hinsichts der Schönheit und Dauer dem vorigen nachsteht. Aus der rückständigen Kochenille kann durch nochmaliges Kochen mit 4½ Unzen gereinigter Pottasche und nach dem Durchseihen durch den Zusatz von 5 Unzen in reinem Wasser aufgelösten Alaun der florentiner Lack (*Lacca florentina*) bereitet werden. Das Kali verbindet sich nämlich mit der Schwefelsäure des Alauns, und die Alaunerde fällt in Verbindung mit dem Farbestoffe nieder.

Durch Eintauchen feiner Leinwandlappen in die wässrige Abkochung der Kochenille erhält man die rothen Schminklappchen, Tournesol, *Bezetta rubra*.

Die Kochenille enthält nach Pelletier und Caventou Fett, aus fettem Oele, Talg und einer riechenden flüchtigen Säure (der Buttersäure ähnlich) zusammengesetzt; Coccusroth, Carminium; schleimige Materie, verschieden von der Gallerte; durchscheinende häutige Materie; in der Asche kohlensaures Kali, früher mit der organischen Säure verbunden; salzs. und schwefels. Kali, kohlens. und phosphors. Kalk. Nach John (Chem. Schrift. IV. S. 240): wachsartiges Fett 10,0; Farbestoff nebst Wasser 50,0; Thierleim 10,5; Thierleim, nur in Kali löslich, 14,0; häutige Theile 14,0; salzs. Kali und Ammoniak, Kali, Kalk und Eisen mit Phosphorsäure vereinigt, 1,5.

Die Kochenille wird in der Pharmacie nur selten, um Zahnlatwerge, Tincturen u. s. w. zu färben, häufig aber in der Färberei und zur Bereitung des Carmins benutzt. Eine schöne rothe Tinte erhält man auf folgende Weise. Man nehme 12 Gran ächten Carmin, übergiesse denselben in einem Porzellanschälchen mit 6 Loth Aetzammoniakflüssigkeit, und erhitze das Ganze über einem Lämpchen etwa 5 bis 8 Minuten hindurch, nicht ganz bis zum Sieden, und füge alsdann unter stetem Umrühren 18 Gran gepulvertes Mimosengummi hinzu, worauf die Tinte fertig ist. Sie muss in einem jedesmal nach dem Gebrauche zu verschliessenden Gefässe aufbewahrt werden.

Als Kochenille kommt wohl auch ein Kunstproduct vor, welches aber sehr leicht durch Einweichen in Wasser als solches zu erkennen ist.

Coffea. *Kaffeebohnen.*

Coffea arabica Linn. *Gemeiner Kaffeebaum.*
Abbild. Hayne IX. 32. Pl. med. 257.
Syst. sexual. Cl. V. Ord. 1. Pentandria Monogynia.
Ord. natural. Rubiaceae.

Der Name Kaffee, Koffee, stammt von dem arabischen Worte *Caveh*, welches ursprünglich „einen Ekel vor der Speise haben" bedeutet, worunter aber auch jedes Getränk und vorzüglich Wein verstanden wurde, und das man endlich vorzugsweise zur Bezeichnung des Getränkes aus den Kaffeebohnen gebrauchte. (Die Ableitung von dem arabischen Worte *Caovah*, welches Kraft und Stärke bezeichnet, ist nicht anzunehmen.)

Die älteste Schrift, die über den Kaffee handelt, ist das Manuscript von Schehabeddin Ben Abdalgiastar Almaleki, welches aber wahrscheinlich ganz

Digitized by Google

verloren gegangen ist. Es ist indessen ein anderes Manuscript vorhanden von Abdalkader Mohammed Anzari, welcher jenes erstere benutzt hat. Nach diesem bediente sich ein Mufti in Aden, Schemaladdin Abu Abdallah Mohammed Bensaid, in der Mitte des 15. Jahrhunderts des Kaffees, um die ihm untergeordneten Derwische in den Moscheen des Nachts wach zu erhalten. Das Getränk fand Beifall und bald verbreitete sich sein Gebrauch nicht nur in der ganzen Stadt, sondern auch in Arabien, Aegypten, Persien, Syrien und Kleinasien. Vergebens suchte auf Anstiften der Aerzte die mohammedanische Geistlichkeit der allgemeinen Verbreitung Einhalt zu thun; vergebens wurden die Kaffeehäuser bald vom aufgereizten Pöbel gestürmt, bald von den Regierungen geschlossen, rasch drang er sogar auch nach Europa vor. Im Jahre 1544 kamen 2 Syrer, Schems und Hekem, nach Constantinopel, um daselbst Kaffeehäuser zu errichten. Im westlichen Europa spricht zuerst Prosper Alpin in seinen ägyptischen Pflanzen, welche 1592 in Venedig erschienen, vom Kaffeebaume, und ohne Zweifel gelangte der Kaffee zuerst nach Venedig, welches starken Handel damals mit der Levante trieb. Baco erwähnt 1626 des Kaffees, der jedoch erst 1652 durch einen Kaufmann Edwards in London eingeführt worden ist. Nach Paris brachte ihn der berühmte Reisende Thevenot im Jahre 1657, und in Marseille machten ihn 1660 zuerst Kaufleute bekannt. Von nun an griff seine Verbreitung durch ganz Europa rasch um sich (vergl. Der arabische Kaffee, von Weitenweber; 1835; und Jahrb. der gesammten Medicin von Schmidt. 1836. No. 7. S. 134), so dass er nun auch bald, 1716, nach Amerika gelangte, und jetzt in Westindien, so wie Ostindien, sehr häufig angebaut wird. Der jährliche Verbrauch an Kaffeebohnen in Europa soll mehr als 2 Millionen Centner betragen.

Der Kaffeebaum ist ursprünglich in Aethiopien zu Hause, wo er seit undenklichen Zeiten bekannt und jetzt auch mit Erfolg cultivirt wird. Von Aethiopien wurde er nach Arabien verpflanzt, wo er einheimisch geworden ist und nirgends besser gedeiht, als in der Provinz Jemen, bei Mocha und Aden. Er ist sehr zärtlich und verlangt viele Wärme, jedoch bringt er auch in den deutschen Gewächshäusern Früchte. Man unterscheidet jetzt 10 Arten, und zwar in Peru: *Coffea microcarpa, umbella, acuminata* und *subsessilis*; in Africa: *C. laurina* und *racemosa*; in Ostindien: *C. bengalensis* und *indica*; auf den Mascarenhas: *C. mauritiana*, und in Arabien: *C. arabica.*

Die Wurzel dieses 15—20 Fuss hohen, immergrünen, das ganze Jahr hindurch Blüthen, unreife und reife Früchte tragenden Baumes ist rothbräunlich, geht gerade in die Erde und ist wenig faserig. Der Stamm erhebt sich in gerader Linie bis zu der erwähnten Höhe, obwohl er kaum 3 Zoll im Durchmesser hat; er ist mit einer feinen graulichen Rinde bedeckt, die vertrocknet rissig wird. Das Holz ist fest und hart. Die Blätter sind kurzgestielt, gegenüberstehend, länglich-eiförmig, 2 Zoll breit, 4—5 Zoll lang. Die kurzgestielten weissen Blumen stehen in grosser Anzahl gehäuft in den Achseln der oberen Blätter; sie sind dem grossblüthigen Jasmin ähnlich; verbreiten einen ausserordentlich angenehmen Geruch und verblühen sehr schnell. Der Kelch ist einblättrig, fünfzähnig; die Blumenkrone einblättrig, trichterförmig, in fünf lanzettförmige Einschnitte getheilt. Die Frucht ist eine anfangs grüne, dann rothe, bei der Reife dunkler (violett) gefärbte, rundlich-eiförmige, mit einem kleinen Nabel versehene, saftige, zweifächrige, zweisamige Beere von der Grösse einer Kirsche. Das schleimige, weiche Mark derselben ist unschmackhaft und wird durchs Trocknen etwas säuerlich. Die Samen sind knorpelartig, 3—4 Linien lang und 2—3 Linien breit, hart, mässig schwer, grau, gelblich oder grünlich, bald rund, bald und öfter eiförmig, auf dem Rücken gewölbt, mit der andern entgegengesetzten platten, der Länge nach mit einer Furche versehenen Fläche zusam-

Digitized by Google

menliegend und mit einer eigenen Haut umgeben. Von dem ausgetrockneten sie umgebenden Marke werden sie durch darüber hingerollte hölzerne oder steinerne Walzen befreit. Sie haben einen etwas mehligen, kaum merklich bittern Geschmack und in grössern Quantitäten einen eigenthümlichen nur schwachen Geruch; sie sind sehr zähe und darum schwer zu pulverisiren.

Man unterscheidet im Handel vorzüglich drei Sorten: 1) den arabischen oder levantischen Kaffee, dessen Bohnen am kleinsten und vergleichungsweise am dunkelsten von Farbe sind. 2) Den javanischen oder ostindischen, mit grossen gelben Bohnen, und 3) den westindischen (dessen vorzüglichste Sorte der Martiniquekaffee ist), dessen Bohnen von mittler Grösse und von Farbe grünlich sind. Verwerflich sind die sehr leichten, vollends die auf dem Wasser schwimmenden, missfarbigen, schwarzen, dumpfig riechenden Bohnen. Auch giebt es mit Indigo gefärbte Bohnen, die sich durch eine stark ins Bläuliche fallende Farbe verrathen. Ein Kennzeichen guter Bohnen ist, dass sie nach dem Rösten stark und angenehm riechen und dass das Decoct der rohen Bohnen beim Erkalten allmählig eine schöne grüne Farbe annimmt.

Das über Kaffeebohnen abgezogene Wasser hat den eigenthümlichen nicht starken Geruch der Kaffeebohnen, opalisirt etwas, röthet nach 24 Stunden das Lackmuspapier und nimmt von der oxydirten schwefelsauren Eisenauflösung einen grünlichen Schein an. Die Abkochung guter Kaffeebohnen wird durch die Einwirkung der Luft grün, welches schneller geschieht, wenn man das Decoct auf eine flache Schale ausgiesst und etwas stehen lässt. Abgekochte Bohnen, die noch mit etwas Feuchtigkeit bedeckt sind, färben sich grasgrün.

Die ältern Arbeiten von Chenevix, Payssé, Cadet und Schrader finden sich zusammengestellt in Gehlen's J. VI. 522 und 544, die von Pfaff in seiner Materia medica III. 2. Ausser den gewöhnlichen Bestandtheilen, Gummi, Schleim, Extractivstoff, Harz, talgartigem Oele und Zucker wurde eine eigenthümliche Kaffeesubstanz (Schrader) angegeben, die beim Rösten der Bohnen wesentlich verändert werde. Nachdem aber in den Chinarinden Pflanzenbasen entdeckt worden waren, lag es nahe, in dem im natürlichen Systeme der China so nahe stehenden Kaffee eine analoge Substanz zu vermuthen, und in der That wurde von den französischen Chemikern Robiquet, Pelletier und Caventou (Trommsd. N. J. XIII. 2. 124; Geiger's Magazin. Juli 1826. 66.) ein farbloser krystallisirender Körper dargestellt, und mit dem Namen Coffein bezeichnet.

Robiquet und Boutron (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1837. XXIII. 93.) wiesen dann in den Kaffeebohnen ein durch Aether ausziehbares fettes Oel in reichlicher Menge nach, welches mit Alkalien eine harte Seife liefert, die sich durch Einwirkung des Alkali's auf einen darin enthaltenen Farbestoff rothbraun färbt. Dieses Oel, ungefähr 2 Unzen aufs Pfund betragend, ist nur in dem Innern der Bohnen enthalten, während die äussere Oberfläche mit vegetabilischem Wachse überzogen ist. Der Kaffee enthält ferner eine kleine Quantität Schwefel, dann einen Farbestoff und eine Säure, wahrscheinlich Gerbesäure, da sie sehr empfindlich auf Eisenoxydsalze reagirt. Beim Rösten des Kaffees entwickelt sich nur Wasser, Essigsäure und ein zuerst angenehm riechendes, bei fortschreitender Röstung aber scharfes und unangenehm riechendes empyreumatisches Oel, und gegen Ende sublimiren lange Fäden von Coffein. Aether zieht aus dem gerösteten Kaffee ein braunes mit dem aromatischen Principe sehr beladenes fettes Oel aus. Das Coffein findet sich in allen Producten des Kaffees, welcher Behandlungsweise man ihn auch unterwerfen mag; das Coffein widersteht der hohen Temperatur des Röstens und eben so der Fäulniss.

Nach einer Untersuchung der Kaffeebohnen von Rochleder (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1844. L. 224.) ist der quantitativ vorherrschende Bestandtheil derselbe

Digitized by Google

ben ein hornartiges Gewebe, welches in Wasser unauflöslich ist, aber von kochender Kalilauge zerlegt wird in einen auflöslichen und einen unauflöslichen Antheil. Unter den in Kalilauge auflöslichen Bestandtheilen befindet sich eine stickstoffhaltige Substanz, eine Protein-Verbindung, unter den in Wasser und Weingeist löslichen aber das Coffeïn, ferner Zucker, und ein gelber leicht in's Grüne übergehender Farbestoff nebst Kaffeegerbesäure und Salzen. Durch Aether wird eine nicht unbedeutende Menge eines talgartigen Fettes aus den Kaffeebohnen ausgezogen.

Behufs der Untersuchung selbst wurden die Kaffeebohnen bei 100° C. getrocknet, dann gepulvert, und hierauf mit Aether, Alkohol und Wasser ausgekocht. Das in diesen Flüssigkeiten unauflösliche hornartige Gewebe wurde zuerst mit schwacher Kalilauge und dann mit verdünnter Salzsäure in der Siedhitze behandelt, bis sich nichts mehr auflöste. Die unauflösliche Pflanzenfaser erschien nur stark aufgequollen, und war mit Wasser zu einem dem Stärkekleister ähnlichen Brei zerreiblich, der mit Wasser verdünnt lange schwebend blieb. Als man diese breiartige Masse mit Alkohol bis zum Kochen erhitzte, wurde ihr das Wasser entzogen, so dass die Pflanzenfaser dann leicht auf einem Filtrum gesammelt und getrocknet werden konnte. Sie erschien als ein graulichweisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches durch anhaltendes Kochen mit mässig starker Schwefelsäure theilweise aufgelöst, aber nicht in Zucker umgewandelt werden konnte, und beim Rösten keinen andern Geruch als den des erhitzten Holzes von sich gab, mit dem sie auch eine gleiche elementare Zusammensetzung zeigte.

Die von Robiquet zuerst gemachte Beobachtung, dass officineller (wasserhaltiger) Aether gegen 10 Proc. eines gelben, aus mehreren Bestandtheilen zusammengesetzten Fettes auszieht, fand Rochleder bestätigt. Durch Schütteln des ätherischen Auszuges mit $\frac{1}{5}$ seines Volums Wasser werden die in Aether und Wasser löslichen Substanzen vom Fette getrennt. Die wässrige Auflösung giebt mit essigsaurem Bleioxyde einen gelben Niederschlag, welcher mehrere Bestandtheile mit Bleioxyd verbunden enthält, und in der Solution bleibt das Coffeïn. Der in Wasser unauflösliche Antheil der ätherischen Solution hinterlässt nach Verdunstung des Aethers eine gelbgefärbte butterartige Masse, welche sich in ein festes krystallisirbares und in ein flüssiges Fett zerlegen lässt. Beim Verseifen gab das flüssige Fett Oelsäure, und das krystallisirbare eine Art Margarinsäure, die mit der Palmitinsäure (aus dem Palmöle) identisch war. Von diesem Fette enthalten die Kaffeebohnen eine bedeutende Menge. Aether zieht aus den getrockneten und gepulverten Kaffeebohnen das Fett und Coffeïn aus.

Was man sonst Eiweissstoff der Kaffeebohnen genannt hat, ist nach Rochleder Legumin. Er erhielt dasselbe im reinen Zustande, als er gepulverte Kaffeebohnen in einem verschliessbaren Gefässe mit einem gleichen Volumen Wasser kalt auszog, das bräunliche Infusum filtrirte, und daraus durch Essigsäure das Legumin fällte. Um es zu reinigen, wurde es zuerst mit weingeisthaltigem Wasser ausgewaschen, und hierauf mit Alkohol und Aether ausgekocht. Das auf diese Weise dargestellte Legumin war nur ein kleiner Theil von der beträchtlichen Menge, welche in den Kaffeebohnen vorhanden ist, und an Kalk gebunden zu sein scheint. Das Legumin ist die Ursache (durch seinen Schwefelgehalt), dass beim Kochen der Kaffeebohnen mit einem kohlensauren Alkali, wodurch es in grösserer Menge aber weniger rein ausgezogen wird, in einem silbernen Gefässe dieses geschwärzt wird, und dass ein Aufguss der rohen Kaffeebohnen bei mässiger Wärme unter Entwickelung von Kohlensäuregas in Gährung geht. Die gegohrene Flüssigkeit reagirt stark sauer.

Digitized by Google

Ausser dem Coffeïn und Legumin findet sich, nach Rochleder, kein anderer stickstoffhaltiger Bestandtheil in den Kaffeebohnen.

Rohe Kaffeebohnen nehmen im feuchten Zustande nicht selten eine schön grüne Farbe an. Diese Eigenschaft der Kaffeebohnen, sich an der Luft grün zu färben, tritt besonders dann hervor, wenn die Bohnen mit Brunnenwasser übergossen werden, welches zweifach kohlensaure Kalkerde enthält; das eine Nacht hindurch über den Bohnen gestandene Wasser ist smaragdgrün. Uebergiesst man die Bohnen mit destillirtem Wasser oder Regenwasser, so ist der Aufguss schwach bräunlich, wird aber durch zweifach kohlensaure Alkalien prächtig smaragdgrün, welche Farbe durch Zusatz von Salzsäure in eine blassrothe übergeht, sich aber durch überschüssiges Bicarbonat sogleich wieder herstellen lässt. Diese Färbung rührt von dem Verhalten der in den Kaffeebohnen enthaltenen eigenthümlichen Säure gegen Alkalien und Erden her. Diese Säure ist später von Rochleder (ebend. 1846. LIX. 300.) noch besonders untersucht worden, und ebenso von Payen (Pharm. Centr.-Bl. 1846. 727.), der dieselbe Chlorogensäure, nach ihrer grünfärbenden Eigenschaft, genannt hat.

Coffeïn. Diese krystallisirbare Substanz findet sich ausser in den Kaffeebohnen mit völlig gleichen Eigenschaften auch in dem Thee und in den Früchten von *Paullinia sorbilis*, welche letzteren geknetet und in Stücke von etwa ein Pfund Gewicht geformt unter dem Namen Guarana in den brasilianischen Handel, und als adstringirendes Arzneimittel in Anwendung gebracht werden. In den Kaffeebohnen wurde diese Substanz zuerst von Runge, in dem Thee von Oudry, und in dem Guarana von Th. Martius entdeckt. Sie erhielt die besondern Namen Theïn und Guararin, bis man sich später überzeugte, dass sie mit dem Coffeïn identisch sei.

Zur Darstellung wird nach Liebig das Decoct der rohen Kaffeebohnen (oder des Thees [staub] oder des Guarana) mit Bleiessig gefällt, so lange als ein grüngelber Niederschlag entsteht. Derselbe ist eine Verbindung von Bleioxyd mit Kaffeegerbesäure, gefärbt durch Kaffeeextract. Die Flüssigkeit enthält das Coffeïn und färbendes Wasserextract, welches durch freie Essigsäure in Auflösung erhalten wird. Man neutralisirt deshalb die Essigsäure durch auf nassem Wege gefälltes Bleioxyd, welches man so lange hinzusetzt, als es noch gefärbt wird. Die Flüssigkeit wird filtrirt, das in derselben noch enthaltene Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, und die vom Schwefelblei abfiltrirte farblose Lösung zur Krystallisation abgedampft. Die anfangs gefärbten Krystalle lassen sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit leicht reinigen, indem man sie wiederholt in kochendem Wasser löst, und krystallisiren lässt, bis sie farblos erscheinen.

Robiquet und Berthemot benutzen die Eigenschaft des Coffeïns, mit überschüssiger Gerbesäure eine schwerlösliche Verbindung zu bilden, zur Gewinnung desselben. Die Kaffeebohnen werden so hart getrocknet, dass sie zu einem feinen Pulver gemahlen werden können. 17 Unzen (= 500 Grammen) werden mit etwa 6 Quart Wasser zweimal, jedesmal 20 Minuten lang, gekocht. Die Decocte werden filtrirt, die freie Säure darin mit einigen Tropfen kohlensaurer Natronlösung neutralisirt, und hierauf ein starkes Galläpfeldecoct zugesetzt, so lange dadurch ein käsiger Niederschlag gebildet wird. Wenn dieser nicht niederfällt, sondern sich aufgeschlämmt erhält, so verbessert man dieses entweder durch ein wenig kohlensaures Alkali, im Falle die Säure nicht gehörig gesättigt worden, oder durch ein wenig verdünnte Schwefelsäure, im Falle zu viel Alkali hinzugekommen war. Der Niederschlag wird gewaschen, dann mit 1 Unze (= 30 Grammen) trocknen Kalkhydrats in einem Mörser vermischt, und das Gemenge mit Alkohol ausgekocht. Wird dieser abdestillirt, so bleibt das Coffeïn grünlich zurück, wird aber durch Umkrystallisiren farblos.

Digitized by Google

Stenhouse empfiehlt das nach der Methode von Liebig gewonnene Coffeïn zu sublimiren, was indessen sehr vorsichtig geschehen muss, weil es sonst leicht durch etwas brenzliches Oel verunreinigt wird.

Das Coffeïn krystallisirt aus der concentrirten Lösung in schneeweissen feinen, undurchsichtigen, biegsamen, seidenartigen Nadeln, und beim langsamen freiwilligen Abdampfen der Auflösung in langen, durchsichtigen, wenig biegsamen Prismen. Die sehr concentrirte heisse Auflösung erstarrt beim Erkalten zu einem krystallinischen Magma. Das Coffeïn ist geruchlos, sein Geschmack ist schwach, bitterlich. Es enthält im krystallisirten Zustande 7,84 Proc. Krystallwasser, welche bei + 120° C. = 96° R. ausgetrieben werden, wobei das Coffeïn ein mattes glanzloses Ansehen erhält und leicht zerreiblich wird, während es vorher nur höchst schwierig in Pulver zu verwandeln ist. Weiter erhitzt schmilzt es bei + 177° C. = 141,6° R. zu einer farblosen Flüssigkeit, und sublimirt bei + 384° C. = 307,2° R. als weisser, zu feinen Nadeln sich condensirender Dampf, ohne zersetzt zu werden. Das Coffeïn ist löslich in kaltem und in kochendem Wasser, in wasserfreiem Weingeiste und in Aether. Nach Mulder erfordert das krystallisirte Coffeïn bei gewöhnlicher Temperatur 93 Th. Wasser, 158 Th. wasserfreien Weingeist und 298 Th. Aether. Das wasserfreie Coffeïn löst sich in 98 Th. Wasser, in 97 Th. Alkohol und in 794 Th. Aether. Das Coffeïn besitzt keine alkalischen Eigenschaften, es vereinigt sich jedoch mit Säuren, ohne dieselben zu neutralisiren, zu krystallisirbaren Verbindungen. Seine elementare Zusammensetzung ist $C^8H^5N^2O^2$ = 1227,95; in 100 Th. 49,79 Kohlenstoff, 5,08 Wasserstoff, 28,83 Stickstoff und 16,30 Sauerstoff. Das Coffeïn ist nach dem Theobromin die stickstoffreichste Substanz des Pflanzenreichs.

Payen (a. a. O. und Journ. f. prakt. Chem. 1846. XXXVIII. 464.) hat das Verhältniss der einzelnen Bestandtheile in den Kaffeebohnen zu ermitteln gesucht, und giebt dasselbe folgendermassen an: Cellulose (Legumin nach Rochleder) 34,000; hygroscopisches Wasser 12,000; fette Materien 10—13,000; Glykose, Dextrin, unbestimmte vegetabilische Säure 15,500; Legumin, Caseïn (Glutin?) 10,000; chlorogensaures Kali und Coffeïn 3,500 — 5,000; stickstoffhaltige Materie 3,000; freies Coffeïn 0,860; festes ätherisches Oel 0,004; aromatisches flüssiges ätherisches Oel 0,002; Aschenbestandtheile: Kali, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure und Spuren von Chlor 6,697.

Beim Rösten, welches am besten bei einer Temperatur von 250° C. = 200° R. geschieht, geht das Wasser fort, das chlorogensaure Doppelsalz schwillt auf, färbt sich roth, und macht einen Theil Coffeïn frei. Die Cellulose und die mit ihr verwandten Stoffe werden etwas brenzlich, und geben saure und färbende Producte, die fetten und flüchtigen Oele verbreiten sich mehr durch die ganze Masse, und bieten so der Einwirkung des Wassers eine viel grössere Oberfläche. Sistirt man unter diesen Umständen die Röstung, so ist der Kaffee hell kastanienbraun, leicht zerreiblich, giebt wenig zu einer säuerlichen Flüssigkeit condensirbaren Dampf, und hat etwa 18 Proc. Verlust erlitten. Setzt man das Rösten weiter fort, so wird die Farbe der Kaffeebohnen dunkler, ein Theil derselben überzieht sich mit einem glänzenden, von der verkohlenden Chlorogensäure herrührenden Häutchen, es bildet sich an Stelle des entweichenden Aroms eine grössere Menge eines brenzlichen Kohlenwasserstoffs, und es entweicht mehr Wasser von saurer Reaction.

Das flüssige ätherische aromatische Oel ist in dem Mokka-Kaffee in einem etwas grösseren Verhältnisse vorhanden, als in dem von Martinique.

Wurde der Kaffee so weit geröstet, dass er nur eine leichte gelbbraune Färbung erhielt, so verlor er 15 Proc. an Gewicht, während sein Volum von 100 auf 130 stieg. Röstete man ihn stärker, so dass er kastanienbraun wurde,

Digitized by Google

so verlor er 20, und bei noch stärkerem Rösten, wobei er braun wurde, und sich mit einer glänzenden Materie überzog, 25 Proc. In dem letzteren Falle enthielt er nur noch 1,77 Proc. Stickstoff, während er frisch 2,45 Proc. desselben gegeben hatte. Die Menge der löslichen Bestandtheile betrug beim braunen Kaffee 37,25 Proc., beim kastanienbraunen 37,10 und beim gelbbraunen 37,00 Proc. Da man jedoch nicht erschöpft, um ihn nicht zu schwach zu erhalten, so bereitete PAYEN den Aufguss wie gewöhnlich. Auf diese Weise gab der braune Kaffee 16,15 Proc., der kastanienbraune 19,00 und der gelbbraune 25,00 Proc. an Wasser ab. Die Verhältnisse sind hier also gerade umgekehrt wie oben. Das Extract aus dem wenig gerösteten Kaffee enthält mehr stickstoffhaltige Substanz, und ist daher vorzuziehen. Die als Zusatz gebräuchlichen Cichorien geben in der besseren Sorte bei gleicher Intensität der Farbe und bei gleichem specifischen Gewichte nur halb so viel stickstoffhaltige Bestandtheile als ein Kaffeeaufguss.

Colocynthis. *Koloquinte.*

(Poma Colocynthidis. *Koloquintenäpfel.*)

[Cucumis Colocynthis L. Cucurbitaceae.]

Früchte von der Grösse und Gestalt eines Apfels, gemeiniglich von der äussern Rinde gereinigt, mit innerer weisser, schwammiger Rinde, vielfächerig, viele weissliche Samen in einem trocknen, leichten, schwammigen, weissen, sehr bittern Marke enthaltend. Die Pflanze wächst vorzüglich in Kleinasien und Syrien, von wo die Früchte uns zugeführt werden. Sie sind vorsichtig aufzubewahren.

Colocynthis praeparata. *Präparirte Koloquinte.*

(Trochisci Alhandal.)

Nimm: von den Samen befreite und klein geschnittene *Koloquinte fünf Unzen,*

gepulvertes arabisches Gummi eine Unze.

Es werde mit einer hinreichenden Menge Wasser eine Pasta, welche ausgetrocknet und in ein feines Pulver gebracht werde, das in einem gut verschlossenen Gefässe vorsichtig aufbewahrt werden muss.

Es sei von gelblicher Farbe und einem sehr bittern Geschmacke.

Cucumis Colocynthis LINN. *Koloquintengurke.*

Abbild. PLENCK 699. Pl. med. 268. G. u. v. SCHL. 275.

Syst. sexual. Cl. XXI. Ord. 8. Monoecia Monadelphia.

Ord. natural. Cucurbitaceae.

Das Vaterland der Koloquinte ist Syrien und die Inseln des Archipels; auch soll sie an dem Vorgebirge der guten Hoffnung gefunden werden.

Aus einer einjährigen, aber starken und fleischigen Wurzel kommen mehrere niederliegende, rankende, krautartige Stengel hervor. Diese Stengel sind rund und mit kurzen, steifen, weissen Haaren besetzt. Die Blätter sind abwechselnd, langgestielt, herzförmig, stumpf zugespitzt, am Rande in längliche,

Digitized by Google

stumpfe, buchtig-gezähnte Lappen getheilt und auf beiden Flächen, sowie die Blattstiele, mit sehr rauhen, kurzen Haaren bekleidet. Den Blättern gegenüber entspringen lange, ästige, fadenförmige, behaarte Ranken (*cirrhi*). Die Blüthen sind einhäusig; der Kelch fünfspaltig, blassgrün; die Blumenkrone noch einmal so lang als der Kelch und an der Basis mit demselben verwachsen; die Krone einblättrig, glockenförmig mit länglichen, stumpfen, blassgelben Abschnitten. Die Frucht ist eine gelbe runde Kürbisfrucht. Die Fruchtschale ist fast lederartig, glatt, das Mark trocken, schwammig, weiss und enthält zahlreiche, oval zusammengedrückte Samen.

Wir erhalten diese Frucht ohne die äussere gelbe Fruchtschale, so dass nur an einzelnen Stellen eine Spur derselben übrig ist. Die Wirksamkeit ruht in dem Marke, welches äusserst bitter, scharf und widrig schmeckt und einen scharfen, süsslichen, ekelhaften Geruch hat. Die ziemlich grossen, sehr weissen, noch unversehrten, recht trocknen Koloquinten sind vorzuziehen.

Pfaff (Syst. d. Mat. med. VII. S. 483) warnt vor einer Frucht, die den Koloquinten untergeschoben werden könnte. Sie scheint nach ihm von einer verwandten Art *Cucumis* abzustammen. Die Früchte haben die Grösse von kleinen Exemplaren der Koloquinten, sind aber von aussen allenthalben mit ovalen Erhabenheiten umgeben, die von der Hervorragung der Samen herrühren und regelmässige Zonen bilden; sie sind licht-gelbbraun, haben wenig Mark im Innern, kommen aber an Geschmack und dem chemischen Verhalten nach fast ganz mit der ächten Koloquinte überein. Auch Th. Martius (Buchn. Repert. XXVI. 1827. S. 289) beschreibt falsche Koloquinten, als Früchte von der Grösse eines grossen Borsdorfer Apfels bis zu der einer starken Mannsfaust, die mehr rundlich, von gelber Farbe sind und hie und da schwache Erhabenheiten besitzen, die in gewissen Entfernungen über die ganze Frucht vom Grunde bis an die Spitze mehr oder weniger hinlaufen. Beim Eröffnen zeigt sich eine dünne, leicht zerbrechliche Schale; es fehlt das Mark und viele Samen sitzen in acht Reihen ohne Säulchen in demselben. Auch ich habe unter einer Probe von Cyprischer Koloquinte neben guten auch diese falschen Früchte gefunden, die sich schon äusserlich durch ihre gelbe Farbe zu erkennen geben; die in ihnen enthaltenen Samen unterscheiden sich gleichfalls durch ihre bräunlich graue Farbe. Ihr Geschmack ist jedoch auch stark bitter. Eine andere Probe, unter dem Namen Aegyptische Koloquinte, bestand ganz allein aus diesen falschen Früchten.

Wasser und Weingeist lösen aus den Koloquinten eine sehr bittere Materie auf und die Lösung erhält eine schwache gelbe Farbe. In diesem bittern Principe liegt die ganze Wirksamkeit der Koloquinte. Aus Meissner's Analyse (Trommsd. N. J. II. 1. 1818. S. 22) ergaben sich folgende Bestandtheile in 200 Gran Koloquinten: fettes Oel 8½; Hartharz (bitteres) 26½; bitterer Extractivstoff 28⅚; thierisch-vegetabilische Materie 1⅙; Extractivstoff (von scharfem, eigenthümlichem, extractartigem Geschmacke, ohne auffallende Bitterkeit, in Wasser und nur in sehr verdünntem Weingeiste auflöslich) 20; Gummi 19; gummiger Extractivstoff 34; Traganthstoff 6; phosphorsaurer Kalk 5¼; phosphors. Bittererde 6; Faser 38½; Feuchtigkeit 10. S. = 203¾. Braconnot stellte reines Koloquintenbitter dadurch dar, dass er das Mark wiederholt mit Wasser auskochte, zur Trockne abdampfte, mit Weingeist wiederholt auszog, wo das Gummi zurückblieb, den Weingeist verdampfte, den Rückstand mit Wasser auszog, wo das Harz zurückblieb, die wässrige Lösung wieder abdampfte, dieses Extract mit wenigem Wasser behandelte, wobei sich essigsaures Kali löste; der Rückstand war nun reines Koloquintenbitter.

Digitized by Google

Wenn man nach VAUQUELIN (Berl. Jahrb. XXVII. 1. S. 174) das geistige Extract mit Wasser übergiesst, so theilt es sich in zwei Theile, in einen löslichen und einen andern, anfangs aus weissen durchsichtigen Fäden bestehenden, welche nach der Vereinigung eine gelbliche, halbdurchsichtige und gleich einem weichen Harze dehnbare Masse bilden. Setzt man die hierbei erhaltene wässrige Lösung der Hitze aus, so wird sie augenblicklich getrübt, und es scheiden sich auf der Oberfläche und am Boden des Gefässes gelbe Tröpfchen aus, welche einem geschmolzenen Harze gleichen. Lässt man die Tröpfchen erkalten, so erhärten sie und werden zerbrechlich. Wird die davon geschiedene Flüssigkeit wieder erhitzt, so trübt sie sich aufs Neue und verhält sich auf dieselbe Weise, bis sie fast ganz verdampft ist.

Die Materie, welche das Wasser nicht gelöst, könnte, wenn man blos die ersten Versuche in Betracht zöge, für ein Harz gehalten werden, sie ist aber ganz dieselbe, welche gelöst und durch die Hitze niedergeschlagen wurde. Wirklich löst sie sich auch in einer hinreichenden Menge Wasser vollständig auf, und diese wenig gefärbte Lösung trübt sich auch beim Erhitzen, jedoch geringer als das erste Mal. Hieraus ergiebt sich die Vermuthung, dass die beträchtliche Lösungsfähigkeit des ersten Antheils Wasser von einer in dem Extracte vorhandenen Säure herrührt, die dieselbe befördert. Dieses Product enthält zugleich eine gelbbraune extractartige Materie, denn die erste Lösung ist weit stärker gefärbt, als die zweite, und auch nach dem Eintrocknen liefert diese zweite Lösung ein helleres Product als die erste. Wirklich geben auch, wenn man durch wiederholte Verdampfungen die harzähnliche Materie abgeschieden hat, die letzten Antheile Flüssigkeit einen Rückstand, der sich in einer kleinen Menge Wasser ohne Rückstand löst. Dieses Extract hat einen der schwerlöslichen Materie ähnlichen, aber schwächern bittern Geschmack. Die harzähnliche Materie ist nicht sehr löslich in Wasser; die Auflösung wird durch Galläpfelaufguss gefällt, aber nicht, was sehr merkwürdig ist, durch essigsaures Bleioxyd. In der Wärme entwickelt sie einen bitter schmeckenden Rauch, und lässt wie die Harze eine sehr voluminöse leichte Kohle zurück. In Salpeter löst sie sich ohne Rückstand unter Zersetzung der Säure schnell auf. Wenn man aber, bevor die Einwirkung der Säure beendet ist, Wasser dem Gemenge zusetzt, so fällt ein Theil der Materie in weissen, sehr bittern Flocken daraus nieder. Es ist schwer, sie durch Salpetersäure zu zerstören.

Diese Substanz, welche vorzüglich die starke Bitterkeit besitzt, wird von VAUQUELIN für eine eigenthümliche gehalten und mit dem Namen Colocynthin belegt. Es ist löslich in Weingeist, weniger löslich in Wasser, dem es jedoch eine ausnehmend starke Bitterkeit mittheilt, und die letztere Lösung schäumt beim Schütteln, so schwach sie auch ist, wie Gummiwasser. Durch Galläpfel wird sie weiss gefällt, und diese Verbindung ist nur sehr wenig löslich.

HERBERGER (BUCHN. Repert. XXXV. S. 363) hat den Bitterstoff aus der Koloquinte dadurch dargestellt, dass das wässrige Extract mit Alkohol ausgezogen, das nach dem Abdestilliren des Alkohols Zurückbleibende in vielem und etwas lauem (nicht heissem) Wasser aufgelöst und die filtrirte Auflösung mit essigsaurem Bleioxyde niedergeschlagen wurde. Der Bitterstoff bleibt aufgelöst und wird aus der durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreiten Flüssigkeit durch Aetzammoniak in gelben Flocken niedergeschlagen, die abgewaschen und in Alkohol aufgelöst werden, nach dessen Verdampfen der reine Bitterstoff zurückbleibt. Seine Auflösung wird jetzt nicht von Galläpfelaufguss gefällt.

(Die sonst sich findende Uebereinstimmung in den Gliedern einer Pflanzenfamilie wird bei den Cucurbitaceen auf eine auffallende Weise vermisst. Die Melone und Wassermelone sind süss; der Kürbis, der runde Kürbis und die

Digitized by Google

Gurke sind fast geschmacklos; der Eselskürbiss und die Koloquinte bitter und drastisch.)

Den angeführten Analysen zufolge ist der geistige Auszug der Koloquinten die zweckmässigste Zubereitung. Ausserdem kommen sie auch als *Colocynthis praeparata* zu manchen drastischen Purgirmitteln, immer erfordern sie aber, eben ihrer drastischen Wirkung wegen, grosse Vorsicht.

Die Koloquinte lässt sich, ihrer zähen Beschaffenheit wegen, für sich allein nicht gut in ein feines Pulver bringen, und da der beim Pulvern aufsteigende Staub einen heftigen Reiz auf Nase, Augen und Schlund erregt, so muss sie mit arabischem Gummi zur Pasta angestossen werden, die scharf ausgetrocknet sich leichter pulvern lässt, wodurch die nachtheilige Wirkung zum grossen Theile beseitigt wird.

Colophonium. *Geigenharz.*

(Pinus sylvestris L. und andere Abietinae.)

[Coniferae.]

Ein festes, zerreibliches Harz, rothbraun, glänzend, etwas durchscheinend, beim Reiben gelblichweiss. Es wird aus dem Rückstande nach der Destillation des Terpenthinöls durch Schmelzung erhalten. Es wird nicht allein in Europa bereitet, sondern auch in Nordamerika, von wo es uns in mehr durchscheinenden Stücken zugeführt wird.

Die Harze gehören zu den allgemein verbreiteten Bestandtheilen des Pflanzenreichs. Besonders reichlich kommen sie in vielen Bäumen und Sträuchern vor, so dass sie, gewöhnlich als Gemenge von Harz und flüchtigem Oele — natürliche Balsame —, aus zufällig entstandenen Oeffnungen oder aus absichtlich in die Rinde bis in das Holz gemachten Einschnitten während der Sommerwärme ausfliessen. Sie erhärten dann häufig an der Luft, theils dadurch, dass das flüchtige Oel abdunstet, theils dadurch, das es, durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, sich in Harz verwandelt. Häufig können die Harze nur durch anhaltendes Kochen mit Wasser völlig von dem flüchtigen Oele befreit werden. Aus kleineren Pflanzen und Pflanzentheilen werden die Harze durch Ausziehen mit Weingeist gewonnen.

Dass bei dem freiwilligen Erhärten der natürlichen Balsame die in ihnen enthaltenen flüchtigen Oele zum Theil durch Oxydation in Harze verwandelt werden, diese also im Allgemeinen als aus jenen durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft gebildet angesehen werden können, nehmen wir bei längerer Aufbewahrung der ätherischen Oele in schlecht verschlossenen Gefässen wahr, indem dieselben in einen dickflüssigen Zustand übergehen und Balsamconsistenz annehmen. Bei Olea aetherea wird hiervon ausführlicher die Rede sein.

Die allgemeinen Eigenschaften der Harze sind Auflöslichkeit in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, wobei jedoch manche Modificationen eintreten, und völlige Unauflöslichkeit in Wasser. Sie sind fest, oft hart und spröde, farblos, gelb, braun oder auch anders gefärbt, durchscheinend, ohne Geruch, wenn ihnen nicht noch flüchtiges Oel anhängt, gewöhnlich auch ohne Geschmack. Sie sind Nichtleiter der Elektricität, werden aber selbst durch Reiben negativ-elektrisch. Sie sind meistens nicht krystallisirbar. Ihr spec. Gew. variirt zwischen 0,92 und 1,2. In der Wärme schmelzen sie zu einem dickflüssigen Liquidum und erstarren beim Erkalten zu einer glasigen Masse. Von

Digitized by Google

brennenden Körpern werden sie entzündet und brennen mit klarer, leuchtender Flamme und russendem Rauche. Bei der trocknen Destillation geben sie brennbare Gase, Kohlensäuregas, Wasser, brenzliches Oel und als Rückstand eine geringe Menge glänzender Kohle. Ihre geistige Auflösung röthet Lackmus, aber nicht den Veilchensyrup. Zu Säuren haben sie geringe Verwandschaft. Von den concentrirten Mineralsäuren werden sie in der Wärme zersetzt. Mit den Salzbasen aber vereinigen sie sich zu salzähnlichen Verbindungen, von welchen die mit den Alkalien in Wasser auflöslich sind, und sonst Harzseifen genannt wurden. Hierbei werden die Harze nicht, wie die Fette, verändert, sondern sie übernehmen hier unverändert die Rolle einer schwachen Säure. Doch treten auch in dieser Hinsicht bedeutende Modificationen ein, so dass einige Harze eine grosse Neigung, andere eine schwache, sich mit Basen zu verbinden, zeigen, noch andere sich völlig indifferent verhalten.

Jedes Harz ist als ein Gemisch von verschieden modificirten Harzen anzusehen, so dass einige schon von kaltem, andere nur von kochendem Alkohol aufgelöst werden, sie sich auch gegen verschiedene Lösungsmittel verschieden verhalten. Durch abwechselndes Behandeln mit Alkohol, Aether, Steinöl, Terpenthinöl u. s. w. können aus einem natürlichen Harze verschiedene Arten von Harz geschieden werden. So lassen mehrere Harze, wie Elemi, Mastix, Sandarak u. s. w., wenn sie mit kaltem Alkohol behandelt werden, einen darin unlöslichen Antheil zurück, der sich zwar in kochendem Alkohol auflöst, beim Erkalten desselben aber wieder ausscheidet, und einige Harze, wie Kopal, bestehen ganz daraus. Diese Harze nannte Bonastre *Sousresines*, Unterharze, und wir werden weiter unter sehen, dass sie in der That weniger Sauerstoff enthalten, als die in kaltem Alkohol löslichen eigentlichen Harze. Unverdorben (Poggend. Annal. VII. S. 344. IX. S. 27. X. S. 230 und XI. S. 393) hat ausser den verschiedenen Lösungsmitteln noch ganz eigenthümliche Methoden zur Scheidung der verschiedenen Arten von Harz angewandt. Er zeigte nämlich, dass die mit andern Körpern verbundenen Harze von einander getrennt werden können, wenn sie auch im isolirten Zustande in einem und demselben Lösungsmittel löslich sind. Wird z. B. eine geistige Harzlösung mit einer geistigen Auflösung von essigsaurem Kupferoxyde vermischt, so fällt das eine Harz mit Kupferoxyd verbunden nieder, während ein anderes in der Auflösung zurückbleibt; und bisweilen findet man, dass der Niederschlag eine Verbindung eines Harzes mit Kupferoxyd enthält, die in Aether, Steinöl oder Terpenthinöl auflöslich ist, und eine andere Verbindung, die in demselben Lösungsmittel unlöslich ist. Ein anderer Fall ist der, wo die Verbindung eines der Harze mit Kali in Alkohol auflöslich, die des andern aber darin unlöslich ist u. s. w.

Durch dergleichen Verfahrungsweisen hat Unverdorben denn auch das Geigenharz zerlegt, und zwar in 2 verschiedene Arten Harz, die er Pininsäure und Sylvinsäure nannte, welche Benennungen aber Berzelius, das griechische Alphabet benutzend, in Alphaharz und Betaharz umgewandelt hat, da diese Benennungen auch für die verschiedenen Arten in andern natürlichen Harzen benutzt werden können und seit der Zeit auch wirklich benutzt werden. Nachdem von dem gemeinen Terpenthin alles flüchtige Oel durch Destillation mit Wasser abgeschieden worden, wird der Rückstand getrocknet, zu Pulver zerrieben und mit Alkohol von 72 Proc. erschöpft. Der Alkohol löst das Alphaharz, nebst einer kleinen Menge eines indifferenten Harzes, Gammaharz, auf und lässt das Betaharz zurück. Vermischt man die geistige Lösung mit einer geistigen Lösung von essigsaurem Kupferoxyde, so entsteht ein Niederschlag, welcher eine Verbindung des Kupferoxydes mit dem Alphaharze, Alpharesinat, ist, wogegen man das Gammaharz erhält, wenn man die von dem Niederschlage

Digitized by Google

abfiltrirte Flüssigkeit abdunstet und dem Rückstande durch Wasser die darin löslichen Theile entzieht. Um das Alphaharz zu gewinnen, löst man das Kupferresinat in Alkohol, mischt ein wenig Salzsäure hinzu und fällt das Harz mit Wasser, kocht es mehrere Male mit Wasser aus und trocknet es. Das gefällte Harz enthält anfänglich chemisch gebundenen Alkohol, der aber bei dem Auskochen und nachherigen Trocknen entweicht. Wird es geschmolzen, so gleicht es in allen seinen äussern Eigenschaften dem gewöhnlichen Geigenharze. Die Wärme bewirkt darin eine chemische Veränderung, welche bis zu einem gewissen Grade selbst dann stattfindet, wenn der Terpenthin zur Befreiung vom Oele mit Wasser gekocht wird. In Folge dieser Veränderung nimmt das Alphaharz eine dunklere Farbe an und es bildet sich darin ein elektro-negativeres braunes Harz aus, wovon weiter unten die Rede sein wird. Das Alphaharz löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether, Terpenthinöl und Steinöl auf, und diese Lösungen röthen das Lackmus. Das gepulverte Harz reagirt dagegen nicht auf feuchtes Lackmuspapier. Ueberlässt man eine Auflösung des Alphaharzes in Alkohol einige Tage hindurch dem Einflusse der Luft, so verwandelt es sich darin in ein elektro-negativeres Harz, welches sich nicht in Terpenthinöl und Steinöl auflöst. Gegen die Basen verhält sich das Alphaharz wie eine Säure, so dass eine Auflösung desselben in Aether selbst die kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden, mit Ausnahme der *Magnesia alba*, zersetzt, die Kohlensäure austreibt und ein in Aether lösliches Salz bildet. Die Resinate, deren Base eine Erde oder ein Metalloxyd ist, werden durch doppelte Wahlverwandschaft als Niederschläge erhalten.

Der bei der Gewinnung des Alphaharzes gebliebene Rückstand ist das Betaharz, welches aber noch eine kleine Menge des ersteren beigemischt enthält. Man löst es daher in der Wärme in 2 Th. Alkohol von 72 Proc. auf und filtrirt die noch heisse Auflösung. Während des Erkaltens setzt sich das Betaharz in Krystallen ab, die noch bis zu 4 Proc. Alphaharz enthalten, wovon es durch wiederholte Umkrystallisationen befreit werden kann. Das krystallisirte Betaharz ist farblos. Die Krystalle haben die Gestalt von rhombischen vierseitigen, mit 4 Flächen zugespitzten Prismen; gewöhnlich sind sie so breit, dass sie tafelförmig aussehen. Sie enthalten Wasser, welches sie noch nicht bei + 155° C. = 124° R. verlieren. Wasserfreier Alkohol und Aether lösen das Betaharz leicht auf. Alkohol von 72 Proc. löst in der Wärme $\frac{1}{8}$ seines Gewichts davon auf; während des Erkaltens krystallisirt eine grosse Menge des Harzes wieder heraus und der erkaltete Alkohol hält $\frac{1}{25}$ aufgelöst. Die Lösung färbt sich auf Zusatz von Lackmustinctur roth. Vermischt man die alkoholische Auflösung mit Wasser, so wird das Harz als eine klebende Masse gefällt; es ist dann mit einer gewissen Menge Alkohol verbunden, welchen man durch Erhitzen mit Wasser abscheiden kann. Das Betaharz löst sich in flüchtigen und fetten Oelen, in Steinöl, in den Brandölen, krystallisirt aber aus diesen Lösungen nicht. Die Verbindungen des Betaharzes mit Basen gleichen in jeder Beziehung denen des Alphaharzes. Der hauptsächlichste Unterschied zwischen beiden Arten von Verbindungen besteht darin, dass die Betaresinate in Aether leicht löslich sind und dass einige derselben sich auch in wasserfreiem Alkohol auflösen.

In Hinsicht ihrer elementaren Zusammenzetzung kommen beide Harze völlig überein, sind also vollkommen isomerisch. Nach den Analysen von Blanchet und Sell wäre das Geigenharz $C^{10}H^8O = C^{20}H^{16}O^2$, und demnach durch einen einfachen Oxydationsprozess gebildet anzusehen, indem das Terpenthinöl, $C^{10}H^8$, 1 At. Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Nach den Analysen von Liebig, H. Rose und Herrm. Trommsdorff wird aber zugleich etwas Wasser gebildet, wodurch dem Terpenthinöle 1 Aeq. Wasserstoff entzogen wird, so dass das Gei-

Digitized by Google

genharz $C^{20}H^{15}O^2$ = 1945,934 ist und in 100 Th. aus 79,79 Kohlenstoff, 9,77 Wasserstoff und 10,44 Sauerstoff besteht. In den Resinaten, den Verbindungen mit Basen, ist jedoch nach H. Rose der Sauerstoffgehalt 2 Mal so gross, so dass die Formel mit 2 multiplicirt werden muss. In den sogenannten Unterharzen ist nach H. Rose nur halb so viel Sauerstoff enthalten, so dass ihre Formel entweder $C^{20}H^{16}O$ oder $C^{20}H^{15}O$ ist. Dagegen fand Boussingault (Berzelius' XV. Jahresber. 1836. S. 318) das Pastóharz, dessen Abstammung unbekannt ist, dessen sich aber die Indianer zum Ueberziehen des Holzes bedienen, um dasselbe wasserdicht zu machen, nach der Formel C^5H^4O, = $C^{20}H^{16}O^4$, zusammengesetzt, so dass hiernach 3 verschiedene Oxydationsstufen des Radicals $C^{20}H^{16}$, nämlich R + O Unterharz, R + O^2 Geigenharz, R + O^4 Pastóharz angenommen werden könnten.

Das Geigenharz ist der im Rückstande bleibende harzige Bestandtheil der Terpenthinarten, wenn diese zur Gewinnung des flüchtigen Oeles der Destillation mit Wasser unterworfen werden. Wird dasselbe oder das in der späteren Jahreszeit, nach der Einsammlung des Terpenthins, noch ausgeflossene und an den Stämmen erhärtete Harz, Galipot, nur so lange über dem Feuer gehalten, bis es geschmolzen ist und vermittelst des Durchseihens durch Stroh von den Unreinigkeiten befreit werden kann, so ist dies das gemeine Harz, Fichtenharz (*Resina Pini communis s. burgundica*), welches hart, leicht zerbrechlich, schmuzig braun oder röthlich, beim Brennen von unangenehmem Geruche ist und zwischen den Fingern leicht zähe wird. Hält man aber das Harz so lange über dem Feuer, bis es allen Terpenthingeruch verloren und durchsichtig geworden ist, so heisst es Geigenharz (*Colophonium*). Dasselbe ist bräunlichgelb bis dunkelbraun, halb durchscheinend, spröde, leicht zu pulvern und von 1,07 bis 1,08 spec. Gew. Bei + 69° C. = 55,2° R. wird es weich und sein Pulver backt zusammen, aber erst bei + 135° C. = 108° R. schmilzt es vollkommen. Bei der trocknen Destillation, welche die gewöhnlichen Producte von den Harzen giebt, bleibt nicht mehr als $^3/_4$ Proc. Kohle zurück. In Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen ist es leicht auflöslich. Steinöl nimmt die eine Art Harz auf und lässt die andere ungelöst zurück. Das Geigenharz besteht hauptsächlich aus dem Alphaharze, mit ein wenig Betaharz; durch das elektro-negativere Harz, in welches sich das Alphaharz mit so grosser Leichtigkeit verwandelt, ist es braun gefärbt. Es wird selbst fast gänzlich in dasselbe verwandelt, wenn man das Alphaharz des Terpenthins so stark erhitzt, dass es siedet und dampft, und damit fortfährt, bis nur $^1/_4$ vom ursprünglichen Umfange übrig ist. Dieses Harz nannte Unverdorben Colopholsäure. In dem gewöhnlichen Colophonium sind davon veränderliche Mengen enthalten, je nach der Temperatur, bei welcher es geschmolzen wurde; es kann $^1/_{10}$ betragen. Es zeigt eine noch grössere Affinität zu den Salzbasen, ist auch für sich in Alkohol von 67 Proc. nur wenig löslich, in Vermengung mit dem Alphaharze aber viel löslicher.

Das Colophonium macht einen Bestandtheil vieler Pflaster und Salben aus, wird auch sonst technisch angewandt; von seiner Benutzung zum Bestreichen der Violinbogen führt es die deutsche Benennung Geigenharz.

Wird dem über Feuer schmelzenden Colophonium allmählig Wasser zugesetzt und es damit so lange gekocht, bis es etwa die Farbe des gelben Wachses hat, worauf man es durchseiht, so erhält man das weisse Harz oder Pech (*Resina alba. Pix alba*).

Digitized by Google

Conchae. *Austerschalen.*

(Ostrea edulis Linn. Mollusca Acephala.)

Sie müssen von den anhängenden Unreinigkeiten gut gereinigt sein.

Conchae praeparatae. *Präparirte Austerschalen.*

Die Austerschalen werden mit aufgegossenem gemeinen Wasser gekocht, mit einer Bürste von den Unreinigkeiten gesäubert, gut abgewaschen und getrocknet, dann gepulvert, lävigirt und aufbewahrt.

Ostrea edulis Linn. *Die gemeine Auster. Austermuschel.*
Abbild. Brandt u. Ratzeburg Med. Zoologie II. Taf. 35 u. 36.

Gehört zur Classe der Weichthiere, zur Ordnung der Muscheln und zur Familie der Austern; bewohnt das deutsche Meer, auch an den Küsten des nordwestlichen Europa, im mittelländischen und adriatischen Meere, so wie in den indischen Meeren zu finden. Sie liegen in den Austerbänken in der Nähe der Küsten zu ganzen Bergen auf einander, vermehren sich stark, sind sehr schmackhaft und werden deshalb gehegt.

Die Schale der Austern besteht aus zwei unregelmässigen, ungleichen, blättrigen, auswendig höckerigen, inwendig glatten und perlmutterglänzenden Klappen. Sie setzt sich mit der convexen Klappe an den Felsen und andern Meerkörpern fest und bleibt, so lange sie lebt, daran hängen. Die Schalen werden in der Medicin gebraucht und bestehen, wie die Krebssteine, die weissen und rothen Korallen, hauptsächlich aus kohlensaurer Kalkerde, enthalten aber auch, nach Vauquelin's Analyse, etwas phosphorsaure Kalkerde, Eisen und Talkerde, und Gallerte. Rogers giebt an: 95,18 kohlens. Kalk, 1,88 phosphors. Kalk, 0,40 Kieselerde, 1,62 Wasser und 0,45 unauflösliche thierische Substanz. Werden sie, sowie die Krebssteine, mit verdünnter Salpetersäure übergossen, so hinterlassen sie eine gallertartige Haut, welche die Figur der aufgelösten Schalen hat.

In Froriep's Notizen XVII. 7. 1827. April. S. 106 geschieht einer Partie Austern Erwähnung, welche so grün waren wie Elfenbein mit Grünspan gefärbt. Als verdünnte Salpetersäure darauf gebracht wurde, so erhielt das in die Auflösung gebrachte Messer einen starken Kupferstreifen. Auch aus der Asche wurde eine kleine Portion metallisches Kupfer gewonnen. Die grüne Farbe, welche an manchen Austern bemerkt wird, rührt daher nicht immer, wie man behauptet, von dem Bodensatze her, welchen an manchen Lagen die See hervorbringt, und der aus vegetirenden Keimen von Conferven und Tangen besteht, sondern kann auch für manche Austern dadurch erklärt werden, dass sie auf kupferhaltigem Boden gesessen haben und dass damit die nachtheiligen Wirkungen zusammenhängen, welche bisweilen von Austern herrühren.

Wenn zum arzneilichen Gebrauche die *Conchae praeparatae* bereitet werden sollen, so kommt es hierbei nur darauf an, dass die gehörig gereinigten Austerschalen auf den höchsten Grad der Feinheit gebracht werden, weil sie sonst, als ein säureabstumpfendes Mittel häufig selbst bei Kindern gebraucht, Beschwerde verursachen können. Man thut daher wohl, die gehörig präparirten Austerschalen noch zu schlämmen, d. h. in einem steinzeugenen Topfe mit einer grossen Menge Wasser recht gut durchzurühren, wobei sich die gröberen Theilchen sehr bald zu Boden setzen, die feineren leichteren aber in der Flüs-

Digitized by Google

sigkeit schwimmend erhalten, mit dieser zusammen von dem Bodensatze in ein anderes Gefäss abgegossen werden, in welchem sie sich bei der Ruhe zu Boden setzen. Dieses Verfahren kann allenfalls wiederholt werden. Die Rückstände werden nochmals auf den Präparirstein genommen. Die feinen Austerschalen pflegte man sonst noch, wenn sie so weit vom Wasser befreit waren, dass sie eine teigförmige Beschaffenheit haben, durch einen weissblechernen Trichter zu kleinen Kegelchen auf weisses Druckpapier aufzusetzen. Jetzt werden sie geradezu getrocknet und müssen ein feines unfühlbares Pulver bilden, welches zwischen geglättetem Papiere glatt gedrückt keine glänzenden Theilchen mehr erkennen lassen muss.

Säuren, als Weinsteinsäure, und saure Salze, als Weinsteinrahm, müssen mit den in Pulver verordneten Austerschalen nicht zusammengemischt werden, wenn sie als Absorbens wirken sollen; man giebt sie aber auch absichtlich mit Säuren, als Citronensaft, gesättigt in Mixturen, wobei sie sich aber nicht auflösen, auch jetzt als citronensaure Kalkerde wirken.

*Copal. *Kopal.*

Im Handel werden gewöhnlich 2 Sorten Kopal unterschieden, die aber in ihren Eigenschaften so nahe übereinstimmen, dass auch ihre Abstammung von ganz nahe stehenden Pflanzen als unzweifelhaft anzusehen ist.

Der westindische oder amerikanische Kopal wurde früher von *Rhus copallinum* L. (Abbild. Jacq. Hortus Schönbrunn: Tab. 344. Cl. V. Ord. 3. Terebinthaceae) abgeleitet. Kosteletzky erklärte aber diese Angabe für unrichtig und es überhaupt für zweifelhaft, ob dieser Baum ein kopalähnliches Harz liefere. v. Martius (Richard's med. Botanik. S. 1258) theilte dann die Nachricht mit, dass die von ihm in seiner Reise als die Mutterpflanze des Animeharzes bezeichnete Pflanze dasjenige Harz liefere, welches die Engländer Anime nennen. Die Engländer geben aber allgemein jenem hellen, klaren Harze, welches man bei uns Kopal nennt, den Namen Anime. In Brasilien nennt man das Harz ohne Unterschied Kopal, *Resina de Jatobà* oder *Litaisica*. Unter letzterer Benennung kommen sehr schöne gold- oder weingelbe Sorten von Kopal aus Para in den Handel, welche wahrscheinlich auch Hymenäen angehören. *Hymenaea Courbaril* L. (Abbild. Hayne. XI. 10. Cl. X. Ord. 1. Leguminosae) ist nämlich die von v. Martius bezeichnete Mutterpflanze des westindischen Kopals. Es ist ein Baum, der in Brasilien, wo er Jatobà (sprich: Schatoba) und Jatai heisst, auf den Antillen und in Neuspanien wild wächst und eine ausserordentliche Grösse und Dicke erreicht. Doch mögen wohl auch andere Hymenäaarten (Hayne XI. 6—16) Kopal geben. Nach v. Martius soll auch von Trachylobium und Vouapa Kopal kommen.

Ostindischer Kopal. Nach Perrottet (Buchn. Repert. 1842. XXVIII. 33) ist *Hymenaea verrucosa*. in Madagascar einheimisch, die eigentliche Mutterpflanze des Kopals. Weder dieser Baum, noch überhaupt eine Spezies von *Hymenaea* kommt aber in Ostindien vor; und P. spricht die Vermuthung aus, dass durch die Seefahrer, welche in Madagascar anlegen und dann nach Bengalen gehen, der Kopal nach Ostindien gelange und von da wieder als ostindischer ausgeführt werde. Auch Delessert giebt an, dass der sogenannte harte Kopal des Handels, den man aus Ostindien nach Frankreich bringt, nicht dort gesammelt werde, sondern durch arabische Schiffer von Moscate dahin gebracht werde, welche ihn von Zinzibar an der afrikanischen Küste, im Kanale von Mozambique und fast gegenüber von Madagascar, holen. Hiernach sind also die frühe-

Digitized by Google

ren Angaben, dass der ostindische Kopal von *Vateria indica* L. (Syn. *Elaeocarpus copallifera* RETZ. Abbild. HAYNE XI. 5. Cl. XIII. Ord. 1. Guttiferae), und von *Canarium Bengalense* ROXB., da dieser letztere Baum nach KOSTELETZKY ein Harz liefert, welches dem Kopal wenigstens sehr nahe kommt, zu berichtigen.

Der Kopal ist ein durchsichtiges oder durchscheinendes, klingendes, hartes Harz von glasig-muschligem Bruche, farblos oder blassgelb bis bräunlichgelb, von 1,045 bis 1,139 spec. Gew. Er ist meistens fast geruchlos und ohne Geschmack. Die feinste Sorte, der sogenannte Kugelkopal, sowohl westindischer als ostindischer, kommt in grossen, mehr oder weniger der Kugelform sich nähernden, farblosen, klaren und durchsichtigen Stücken vor, wogegen der mehr gelb gefärbte Kopal, sowohl westindischer als ostindischer, meistens mehr flache Stücke bildet, die unter sich die grösste Uebereinstimmung zeigen. Dagegen weicht eine andere Probe, unter dem Namen brasilianischer Kopal erhalten, in grossen, unförmlichen, durchscheinenden, bestäubten Stücken von eigenthümlichem aromatischen Geruche davon ab, obgleich die Masse sich auch wie Kopal verhält und wesentlich nicht verschieden ist. Vielleicht das Harz von *Trachylobium* oder *Vouapa?*

FILHOL (BUCHN. Repert. XXVIII. 39) theilt den Kopal des Handels (in Frankreich) überhaupt in harten und weichen ein; ersterer kommt in mehreren Varietäten vor. Ihrem Ursprunge nach bezeichnet er als die hauptsächlichsten den Kopal von Madagascar und den von (Ost-) Indien; aus diesen beiden bestehe fast aller Kopal des Handels. Eine dritte Varietät, seltener und weniger geschätzt als die beiden ersten, komme aus Brasilien oder ehemals aus Nordafrika. Der Kopal von Madagascar bildet, nach FILHOL, gewöhnlich Stücke von bedeutender Grösse, hat stets eine glatte Oberfläche, während die des indischen immer runzlich ist. Er ist durchsichtig, gleichmässig citrongelb, sehr hart, geruch- und geschmacklos in der Kälte, und verbreitet auf glühenden Kohlen einen starken aromatischen Geruch. Von dem indischen Kopal, als dem im Handel gewöhnlichsten, unterscheidet FILHOL, indessen ohne hinreichenden Grund, den Kopal von Calcutta und den von Bombay, die im Handel unter einander gemengt vorkommen sollen. Bei der chemischen Analyse zeigten der harte Kopal von Madagascar, von Calcutta und von Bombay so geringe Abweichungen, dass man sie wohl nicht als drei verschiedene Sorten behandeln kann, nämlich:

Kopal von	Madagascar	von Calcutta	von Bombay
Kohlenstoff	79,80	80,66	79,70
Wasserstoff	10,78	10,57	9,90
Sauerstoff	9,42	8,77	10,40

Die Farbe des Kopals führt keine bemerkbare Aenderung in der chemischen Constitution desselben herbei.

Der Kopal lässt sich nicht ohne Zersetzung schmelzen, wobei er einen aromatischen Geruch verbreitet, und liefert bei der trocknen Destillation keine Bernsteinsäure; er giebt beim Schmelzen und Kochen ein flüchtiges Oel und Wasser ab. In seinem natürlichen Zustande wird er selbst von absolutem Alkohol sehr wenig aufgelöst, seine Löslichkeit wird aber sehr vermehrt, wenn er gepulvert mehrere Wochen der Luft ausgesetzt wird, wobei er Sauerstoff absorbirt, was, nach FILHOL, noch schneller zu erfolgen scheint, wenn der Kopal mit Wasser abgerieben wird; der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff wird geringer, der an Sauerstoff grösser, und ein solcher vollkommen oxydirter Kopal, von FILHOL analysirt, zeigte nun folgende Zusammensetzung: Kohlenstoff 74,42, Wasserstoff 9,24, Sauerstoff 49,54. Hierdurch wird seine Auflös-

Digitized by Google

lichkeit in Aether, Alkohol und Terpenthinöl vermehrt, ohne dass seine Brauchbarkeit zur Firnissbereitung dadurch beeinträchtigt wird. In Aether schwillt der Kopal stark auf und ist dann vollständig darin löslich. Die erhitzte aufgequollene Masse löst sich leicht in heissem Alkohol von wenigstens 92—94 Procent, den man aber nur in kleinen Mengen zusetzen muss, da bei Zusatz von kaltem Alkohol oder von einer grossen Menge heissen Alkohols auf einmal der aufgequollene Kopal gerinnt und unlöslich wird. Rosmarinöl löst den Kopal ziemlich leicht auf, weniger Terpenthinöl, Steinöl und Schwefelkohlenstoff. Doch verhalten sich die Kopalsorten oft sehr verschieden in ihrer Löslichkeit. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen den Kopal auf. In ätzenden Alkalien löst er sich in der Wärme unter Verbreitung eines aromatischen Geruches leicht auf; in wässrigem Aetzkali scheidet er sich in der Wärme in 2 Harze, von denen das eine beim Erkalten gelöst bleibt, das andere trübe und gallertartig wird. Befeuchtet man, nach Berzelius, Kopalpulver mit Aetzammoniak in einem verschlossenen Gefässe, so schwillt es zu einer gelatinösen Masse auf, die sich in Alkohol, den man unter Erwärmen nach und nach in kleinen Portionen zusetzt, auflöst; nur der nicht aufgequollene Kopal bleibt ungelöst. Durch Kochen mit kohlensaurem Kali erweicht der Kopal, ohne sich aufzulösen. Der durch Schmelzen veränderte Kopal löst sich in Alkohol und Terpenthinöl auf.

Unverdorben (Schw. Jahrb. d. Chem. u. Phys. 1830. XXIX. 460) hat durch Erschöpfen des Kopals mit 67procentigem Alkohol, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol, Behandeln des Rückstandes mit einer Lösung von Kali in 77procentigem Weingeiste und Ausziehen der zurückgebliebenen Verbindung von Harz und Kali mit 25procentigem Alkohol den Kopal in 5 verschiedene Harze zerlegt. Nach einem im Wesentlichen übereinstimmenden Verfahren hat Filhol gleichfalls den Kopal in 5 verschiedene Harze zerlegt, deren gemeinschaftliches Radical $C^{60}H^{62}$ ist.

Die Analyse gab

	für das Alphaharz	Betaharz	Gammaharz	Epsilonharz
Kohlenstoff	76,76 — 76,94	76,04 — 76,85	80,53 — 80,70	84,16 — 84,68
Wasserstoff	10,12 — 10,24	10,03 — 10,08	10,43 — 10,66	10,54 — 10,43
Sauerstoff	12,82 — 12,13	13,07 — 12,93	8,87 — 8,77	8,30 — 7,89

Das Deltaharz wurde nicht analysirt.

Der Gebrauch des Kopals ist auf den zur Firnissbereitung beschränkt, wobei das oben angeführte Verhalten desselben zu berücksichtigen ist. Hiernach ist es vortheilhaft, den fein gepulverten Kopal in Papierkapseln flach ausgestreut mehrere Wochen lang der Luft auszusetzen, wodurch er oxydirt und auflöslicher gemacht wird. Auf 4 Unzen Kopal kann man dann 12 Unzen absoluten Alkohol und 1 Quentchen Kampher nehmen, das Gemenge eine Zeit lang schütteln, es hierauf allmählig bis zum Sieden erhitzen, absetzen lassen, der klar abgegossenen Flüssigkeit ½ Unze venetianischen Terpenthin zusetzen und umschütteln; man erhält einen guten Firniss. Oder: Man löst 1 Loth Kampher in 12 Loth Aether auf, schüttet 4 Loth sehr fein gepulverten Kopal hinzu, befördert durch mehrmaliges Umschütteln die Lösung und fügt dann noch 4 Loth Alkohol von wenigstens 94 Procent und ¼ Loth Terpenthinöl, etwas erwärmt, hinzu, schüttelt alles tüchtig durcheinander und stellt es zum Absetzen in die Ruhe. Um das Zusammenfliessen des Kopals in der Wärme zu verhüten, kann man demselben etwas gepulvertes Glas zumischen.

Zur Bereitung des fetten Kopalfirnisses wird der Kopal in einem eisernen bedeckten Topfe, in dessen Deckel ein Loch ist, so lange bei gelindem Feuer geschmolzen, bis der Schaum zu fallen anfängt, wobei der Kopal, wie bereits oben erwähnt, flüchtiges Oel und Wasser ausgiebt, zugleich dadurch in seinem

Digitized by Google

Verhalten so verändert wird, dass er jetzt sowohl in Alkohol als in Terpenthinöl auflölich ist. Er wird dann vom Feuer entfernt und mit halb so viel gekochtem, noch warmem Leinöle vermischt, wo die Auflösung schon zu erfolgen pflegt, ohne dass die Mischung von Neuem aufs Feuer gebracht werden müsste. Dann wird noch eben so viel Terpenthinöl, als Kopal genommen worden, zugemischt und der fertige Firniss aufbewahrt. Oder man bringt den in erbsengrosse Stücke zerschlagenen Kopal in eine Glasretorte mit dünnem Boden, in deren oberem Theile ein Loch gebohrt worden ist, hält diese über Kohlenfeuer, bis unter behutsamem Umschütteln aller Kopal bei einer so gelinden Wärme geschmolzen ist, dass er noch nicht anfängt braun zu werden. Dann wird Terpenthinöl, welches so weit, dass man es kaum anfassen kann, aber nicht stärker, erhitzt ist, in kleinen Antheilen zugegossen und durch Umschütteln mit dem Kopal vermischt, worauf man zuletzt das gleichfalls erwärmte Leinöl zusetzt. Wird das Terpenthinöl auf einmal zugegossen, so coagulirt der Kopal und löst sich dann nicht mehr auf. Der auf diese letztere Weise bereitete fette Kopalfirniss ist nur wenig gefärbt.

Cornu Cervi. *Hirschhorn.*

Der Edelhirsch, ein in Deutschland häufiges Thier (Abbild. BRANDT und RATZEBURG Darst. u. Beschreib. II. Taf. 6), zu der Classe der Säugethiere (*Mammalia*), zur Ordnung der Zweihufer (*Bisulca*) und zur Familie der Rehartigen (*Capreoli*) gehörig, ist kleiner als das Pferd und hat ästige, jährlich abfallende Geweihe, die aber dem Weibchen, der Hirschkuh oder Hindin, fehlen. Zur Begattungszeit, im September und October, werfen die Männchen die Geweihe ab, und im Frühlinge wachsen wieder neue, die anfangs mit einer Haut, Bast, überzogen sind, von denen sich aber diese Haut, wenn sie ausgewachsen sind und sich zu verknöchern anfangen, ablöst.

Diese Geweihe unterscheiden sich von den Hörnern des Rindviehs dadurch, dass sie hinsichtlich ihrer Zusammensetzung wirkliche Knochen sind und einen Knochenknorpel enthalten, welcher sich im Kochen leichter auflöst, als der von gewöhnlichen Knochen. Nach einer Analyse von MARAT-GUILLOT bestehen 1000 Th. derselben aus 270 löslichem Knochenknorpel, 575 phosphorsaurer Kalkerde, 10 kohlensaurer Kalkerde, 145 Wasser und Verlust. Nach GEOFFROY geben 16 Unzen geraspeltes Hirschhorn 4 Unzen, 2 Drachmen und 36 Gran getrocknete Gallerte.

Das Hirschhorn kommt gewöhnlich schon geraspelt im Handel vor. Eine durch anhaltendes Kochen bereitete concentrirte Abkochung gesteht beim Erkalten zu einer Gelée, welche mit Wein, Zucker und einigen gewürzhaften Zusätzen zu einem sehr wohlschmeckenden Genussmittel gemacht werden kann, gewöhnlich aber in den Haushaltungen bereitet wird.

Durch Hitze wird der Knochenknorpel zerstört, und die fein zertheilte Kohle zwischen den Erdsalzen giebt die thierische Kohle, die gewöhnlicher aus Thierknochen bereitet wird, gebranntes Elfenbein, *Ebur ustum nigrum*. Beim Brennen im offenen Feuer wird die Kohle durch den Sauerstoff der Luft zu Kohlenoxyd und Kohlensäure oxydirt, welche gasförmig entweichen, und es bleiben die weissgebrannten Knochen zurück, aus denen die Phosphorsäure bereitet wird.

Digitized by Google

Cortex adstringens Brasiliensis. *Brasilianische adstringirende Rinde.*

(Pithecolobium Auaremotemo Mart. Mimosa cochliocarpa Gomes. Leguminosae-Mimoseae.)

Eine Rinde in langen, flachen oder zusammengerollten, zwei und eine halbe Linie dicken Stücken, mit zerrissener Oberfläche, häufigen Querrissen, der Länge nach leicht gefurcht, graubraun, mit Lepraria candicans *überzogen. Die äussere Rinde eine Linie dick, leicht nachgebend, von nicht sehr dichtem Gefüge, von brauner Farbe. Die mittlere Rinde eine Linie dick, von sehr dichtem Gefüge, auf dem Schnitte glänzend, von schwärzlich dunkelbrauner Farbe. Die innere Rinde eine halbe Linie dick, angewachsen, faserig, mit sehr dünnen braunen Fasern. Der Geschmack sehr zusammenziehend. Sie wird von dem oben genannten Baume genommen, aus Brasilien zu uns gebracht. Man sehe darauf, dass man sie nicht mit der unächten Rinde verwechsele, welche sich vorzüglich durch die tief und der Länge nach runzliche Oberfläche unterscheidet.*

Pithecollobium avaremotemo v. Martius. *Officineller Affenohrring.*
Synon. Mimosa cochliocarpa Gomes.
Abbild. Klotzsch II. 13.
Syst. sexual. Cl. XXIII. Ord. 1. Polygamia Monoecia.
Ord. natural. Leguminosae-Mimoseae.

Dieser Baum kommt weit verbreitet vor in den Tropengegenden Brasiliens. Lhotzky fand ihn bei Rio de Janeiro, Sellow zwischen Campos und Vittoria, v. Martius giebt als Standort Wälder von Sebastianopel, Bahia und Pernambuco an. Ein hoher, gerader Baum mit mässig dickem Stamme und sehr verästelten Zweigen, bekleidet von einer unebenen, graubraunen, mit Längs- und Querfurchen versehenen Borke. Die Aeste zerstreut, unbewaffnet, abwärts gebogen. Die Aestchen hellbraun; vollkommen kahl, die jüngsten grau. Die Blätter doppelt gefiedert, mit 2, 3—4jochigen Fiedern und 2, 3—4jochigen, glänzenden, verkehrt-eiförmigen oder fast rautenförmigen, stumpflichen oder an der Spitze verdünnt-stumpflichen Blättchen. Die vielehigen, einhäusigen Blüthen zu 30—50 in achselständigen, gewöhnlich paarweisen, langgestielten Köpfen zusammengedrängt, sind aufrecht. Der Kelch glockenförmig, grün, stumpf 5zähnig, dreimal kürzer als die Blumenkrone. Die Blumenkrone trichterförmig, grünlich-weiss, im Verblühen gelblich.

Die von diesem Baume gesammelte Rinde ist zuerst 1819 als *Cortex adstringens Brasiliensis* von Schimmelbusch in den deutschen Handel gebracht worden. Sehlmeyer theilte 1822 die ersten Nachrichten darüber mit, und Merrem empfahl sie in einer besondern Schrift zur ärztlichen Anwendung. Die Rinde bietet, wie sie im Handel vorkommt, nicht unbedeutende Verschiedenheiten dar. Die dickeren Stücke, offenbar vom Stamme, sind breit, flach und lassen sehr deutlich die oben angegebenen drei Schichten erkennen und unterscheiden. Die obere Rinde ist sehr zerrissen, mit starken, tiefen Querrissen und mit Flechten ganz bedeckt, wodurch sie an einzelnen Stellen ein weissliches Ansehn

Digitized by Google

erhält. Macht man mit einem scharfen Messer einen Querdurchschnitt, so tritt die glänzende, harzreiche, dunkelgefärbte mittlere Rindenschicht sehr deutlich hervor. Die untere Schicht ist faserig. Es finden sich aber auch zugleich dünnere gerollte Stücke von mehr rothbrauner Farbe, offenbar von den dickeren und dünneren Aeston genommen, die nur aus der glänzenden, aber weniger dunkel gefärbten, und der innern faserigen Schicht bestehen. Die Rinde hat einen wenig bitterlichen, stark zusammenziehenden Geschmack und gehört zu den reichlich mit Gerbesäure ausgestatteten Arzneimitteln.

Chemisch ist die Rinde vielfältig untersucht worden von Nees v. Esenbeck jun. (Buchn. Repert. 1830. XXVI. 53), von Anthon (ebend. 69) und von Trommsdorff (dessen N. J. XXI. 2. S. 69). Letzterer giebt folgendes Resultat der Analyse an: 1000 Gran lufttrockner Rinde enthalten: 50 Gr. Wasser, 280 Gr. eisenschwarzgrau fällenden Gerbestoff, 40 Gr. eisengrünfärbenden eigenthümlichen Extractivstoff, 30 Gr. gelbbraunes Gummi, 600 Gr. Holzfaser. Die Holzfaser giebt nur wenig Asche, bestehend aus wenig kohlensaurem Kali, Chlorkalium, schwefelsaurem Kali, kohlensaurem Kalke, kohlensaurer Magnesia, einer Spur Eisenoxyd und Kieselerde.

Die unter dem Namen *Cortex Barbatimae* im Handel vorkommende Rinde wird mit gutem Grunde von demselben Baume abgeleitet. Sie besteht aus flachen, faserigen, sichtlich aus Bast gebildeten Stücken, die auf dem Schnitte nur eine ganz dünne, glänzende, obere Schicht zeigen, und stimmt in Farbe und Geschmack völlig mit der inneren Schicht der vorigen überein, zu welcher sie sich verhält wie die unbedeckte Königschina zu der bedeckten.

Es kommen aber noch andere Rinden vor, die der officinellen brasilianischen Rinde nahe stehen und mit derselben verwechselt werden können, und unsere Pharmakopöe warnt besonders vor einer auch schon im Handel als *Cortex adstringens spurius* bezeichneten Rinde. Dieselbe hat allerdings Aehnlichkeit mit der ächten Rinde, sie besteht aber mehr aus grossen, mehr flachen und nur wenig gerollten Stücken und hat im Ganzen ein mehr missfarbiges Ansehen. Die äussere Rinde ist bei den grösseren Stücken auch zerrissen, aber durch Längsrisse, Flechten kommen auf den vor mir liegenden Stücken weniger häufig vor; die mittlere Rinde zeigt, wie bei der ächten, eine harzige, glänzende Fläche, die innere Rinde gleichfalls faserig und auch in der Farbe ähnlich. Die äussere Rinde fehlt selbst bei grösseren flachen Stücken, doch sind die starken Längsfurchen auch hier sichtbar, nur durch wenige Querfurchen durchzogen. Der Geschmack der Rinde ist ziemlich stark bitter, kaum adstringirend.

Cortex Jurema besteht meistens aus platten, breiten und auch dünneren gerollten Stücken. Die ersteren bestehen nur aus Bast und Splint, auf dem nur selten Reste von äusserer Rinde noch anhaften. Die Farbe bei den grösseren flachen Stücken ist kaum noch braun zu nennen, sondern eher schmuzig graulich-violett; die innere Fläche bräunlich-violett, und wenn die äusserste Fläche abgeschnitten wird, so tritt eine gelbbräunliche Farbe hervor. Bei den dünneren gerollten Stücken geht die Farbe aus Braun in Violett über, und auch die innere Fläche ist heller gefärbt. Der Geschmack ist unangenehm bitter und zugleich stark adstringirend.

Cortex Esenbeckii. Auch diese Rinde, obgleich in ihrem Aeussern sehr abweichend, ist als *Cortex adstringens Brasiliensis* vorgekommen. Sie stammt, nach v. Martius, von einer Diosmee, einem in Brasilien einheimischen Baume. Die Rinde kommt in nicht sehr dicken und grossen, platten und auch gerollten Stücken vor, manche noch mit der dicken, weichen Borke versehen, welche bei andern Stücken zum Theil oder auch ganz fehlt. Die Farbe ist bräunlichgelb

Digitized by Google

mit schmuzig weissen Flecken. Wo die Borke fehlt, erscheint die Rinde faserig, mit schwachen Längsrissen versehen, von graubrauner Farbe. Sie hat sehr grosse Aehnlichkeit, wie auch WINCKLER angiebt, mit der *China Piton*, mit der sie auch darin übereinstimmt, dass sie, wie diese, Chinovabitter enthält.

Die vielfältigen Reactionsversuche über das chemische Verhalten der mit den oben beschriebenen und noch anderen nahestehenden Rinden bereiteten Auszüge von NEES v. ESENBECK d. J., ANTHON, TROMMSDORFF, v. HOLGER, BRANDES, MARTIUS, HOPF und WINCKLER findet man aus den verschiedenen Abhandlungen zusammengestellt in den Jahrgängen des pharmaceutischen Centralblatts von 1830, 1831, 1833 und 1844, auf welche hier nur verwiesen werden kann. Die Fällungen durch Leimauflösung und die meistens grünen Färbungen oder ähnlich gefärbte Niederschläge durch Eisensalze haben in allen untersuchten Rinden einen grösseren oder geringeren Gehalt an Gerbesäure nachgewiesen.

* Cortex Alcornoco. *Alcornocorinde.*

Diese Rinde wurde zuerst im Jahre 1804 von Don JOACHIMO JOVE nach Spanien gebracht, im Jahre 1812 durch Dr. POUDENX in Frankreich eingeführt, und gelangte bald darauf über England auch nach Deutschland. Man leitet dieselbe von der weiter unten beschriebenen *Alchornea latifolia* ab, welche OLOF SWARTZ in dem südlichen Theile von Jamaika fand und im Jahre 1788 bekannt machte. Diese Annahme ist vielfach bestritten worden, und zwar um so eher, als *Alcornoco* ein Collectivname für mehrere dicke, korkartige Rinden zu sein scheint, und auch LEMAIRE-LISANCOURT angiebt, dass die wahre Rinde der *Alchornea latifolia* ein Brechmittel sei. VIREY nahm als Mutterpflanze der Alcornocorinde *Bowdichia virgilioides* HUMB., BONPL. et KUNTH (KUNTH's *Synopsis plantarum aequinoct. Orbis novi* T. IV. p. 70), einen zwischen Neu-Valencia und Porto-Cabello, an den Ufern des Orinoco und an andern Orten in Amerika wachsenden Baum mit gefiederten Blättern und violetten Blumen, zu *Decandria Monogynia* und zur Familie der Leguminosen, Tribus *Cassieae* gehörig, an. Bei der Beschreibung dieses Gewächses kommt aber kein Wort vor, welches für das Sammeln der Alcornocorinde von demselben spricht, wenn gleich als Synonym „*Alcornoco incolarum*" mit aufgeführt ist. DIERBACH endlich (GEIG. Mag. XXXI. 1830. Jul. 4) führt als eine hierher gehörige Nachricht HUMBOLDT's an, dass er bei seiner Reise durch die Karaiben-Missionen einzelne hohe Stämme der *Corypha tectorum*, der *Rhopala* und der *Malpighia* bemerkt habe. Eine dieser letztern verwandte Art ist *Byrsonima coccolobaefolia*, *B. laurifolia* und *B. rhopalaefolia*. Die europäischen Colonisten nennen die Malpighien: Alcornoque (Korkbaum), ohne Zweifel wegen der knolligen Rinde des Stammes. Bringt man dabei in Anschlag, dass die Alcornoquerinde auch bisweilen *Cortex Cabarro* heisst, welches nach HUMBOLDT der amerikanische Name der Rhopala-Arten ist, rechnet man dazu, dass die Rinde der *Byrs. crassifolia var.* MOUREILA längst als Arzneimittel bekannt war, ferner, dass *Rhopala montana* AUBLET. und *R. nitida* RUDGE, sowie *Byrs. verbascifolia*, *altissima* und *crassifolia* selbst in Guiana wachsen, von wo die Alcornocorinde zuerst nach Europa kam, so wird man, meint DIERBACH, geneigt sein anzunehmen, dass die verschiedenen jetzt im Handel vorkommenden Alcornocorinden theils von Arten der *Rhopala*, theils von Arten der Gattung *Byrsonima* abstammen. So lange wir jedoch hierüber nicht mehr Gewissheit erlangen, möge die bisherige Annahme aufgeführt werden.

Alchornea latifolia SWARTZ. *Breitblättrige Alchornie.*

Abbild. HAYNE X. 42. Pl. med. 442.

Digitized by Google

Syst. sexual. Cl. XXII. Ord. 13. Dioecia Monadelphia.
Ord. natural. Euphorbiaceae.

Dieser Baum, einem gewissen ALCHORNE zu Ehren so genannt, wächst häufig auf den höhern Bergen in Jamaika und in Guiana und wird 20 Fuss hoch. Die Blätter stehen abwechselnd auf ziemlich langen Blattstielen, sind glatt, eiförmig, zugespitzt, weitläufig sägeförmig gezähnt, mit auf der untern Fläche vortretenden Rippen; die grössern Blätter bis 7 Zoll lang und 5 Zoll breit. Die Blüthen mit einer einfachen Hülle (Kelch) stehen in Aehren; die männlichen Aehren in den Blattwinkeln, aufrecht und ästig, aus etwas von einander entfernt stehenden Häufchen von 5—8 Blumen bestehend; die weiblichen einfach, hängend, mit einzeln stehenden Blumen. Die Frucht ist eine schwarze, runde, zweiköpfige Springfrucht, mit einem runden Samen in jedem Fache.

Die Rinde scheint von dem Stamme und den dickern Aesten gesammelt zu sein und kommt in meist flachen, seltener etwas zusammengerollten Stücken von 4—8 Zoll Länge, ½—2 Zoll Breite und einigen Linien Dicke vor. Der äussere Theil der Rinde ist gewöhnlich ohne Oberhaut, uneben, etwas körnig-faserig, hellröthlich-braun, glanzlos, von einem zusammenziehenden, bitterlichen Geschmacke und einem besondern moosartigen Geruche, welcher dem der Chinarinde nicht unähnlich ist. Der innere Theil der Rinde, oder der Bast, ist schmuziggelblich, auch wohl gelbweiss, im Bruche holzig-faserig, besitzt einen schwächern Geruch und Geschmack als der äussere Theil der Rinde und lässt sich von diesem ziemlich gut trennen. Von einer falschen, der Cullabanrinde, ähnlichen Rinde, von sehr bitterm Geschmacke, deren Decoct beim Erkalten sich schwach trübte und durch salpetersaure Eisenauflösung grünlich getrübt wurde, giebt MARTIUS Nachricht (Pharmaceut. Ztg. 1827. Nr. 17. S. 266).

Durch Kochen mit Wasser giebt die Alcornocorinde ein Decoct, welches einem schwachen Chinadecocte ziemlich ähnlich ist und auch bei dem Erkalten trübe wird. Durch Filtriren nach dem Erkalten wird es hell und hat die Farbe eines alten Rheinweins. Es röthet das Lackmuspapier nicht, wird durch Säuren nicht merklich verändert, aber durch kohlensaures Kali grünlich und durch ätzende Kalilauge goldgelb gefärbt. Es schlägt das basische essigsaure Blei weissgelb und das neutrale mit gelber, etwas ins Grünliche spielender Farbe nieder. Eisenauflösung wird olivenbraun und Brechweinstein weissgelblich gefällt. Die Leimauflösung schlägt es nieder, während es auch durch Gallapfeltinctur getrübt wird.

Der Weingeist giebt damit eine sehr dunkelroth gefärbte Tinctur, die gleich der Abkochung den Geschmack der Rinde hat.

Nach einer Analyse von REIN (GILB. Annal. 1815. 5. S. 121) enthalten 1000 Theile: geschmackloses Harz 0,054, bittern Seifenstoff 0,102, Gummi 0,105. Wasser 0, 136, Pflanzenfaser 0,603.

Nach GEIGER (TROMMSD. N. J. I. 2. S. 448) enthalten 3 Unzen 6 Drachmen: bittern Extractivstoff 2 Dr. 18 Gr., gummigen Extractivstoff mit chinasaurem (?) Kalke 28 Gr., eisengrünenden Gerbestoff 20 Gr., dem Vogelleime ähnliches Harz 54 Gr., braunrothes geschmackloses Harz 1 Dr. 14 Gr., unauflöslich gewordenen Extractivstoff 8 Gr., Pflanzenfaser 2 Unz. 6 Dr. 44 Gr., Verlust an Feuchtigkeit 1 Dr. 54 Gr.

Schon im Jahre 1816 bemerkte BILTZ (BRAND. Arch. XII. 1. 1825 S. 46) in der Alcornocorinde eine eigenthümliche krystallisirbare Substanz, die man am reinsten aus dem Splinte der Rinde durch Ausziehung mit Aether erhält. Mit dem Mikroskope erblickte man im Splinte diesen Stoff als weisse Körnchen. Diese eigenthümliche Substanz, Alchornin, fühlt sich fettig an, ist geschmacklos, leichter als Wasser, schwerer als Weingeist, Terpenthinöl und fette Oele,

Digitized by Google

löst sich in Aether, in Terpenthinöl und in absolutem Weingeiste schon in der Kälte leicht auf; in Weingeist von 80 Proc. aber löst sie sich bei niederer Temperatur nur gering, bei höherer aber in ziemlicher Menge und scheidet sich dann beim Erkalten in Sternchen ab; die Auflösung reagirt weder sauer noch alkalisch. In fetten Oelen ist sie in der Kälte nicht löslich, leicht aber in denselben löslich in der Wärme, und scheidet sich daraus beim Erkalten nicht wieder ab. Nach Biltz steht diese Substanz zwischen Harz und Wachs; Stoltze hielt sie dem Alantkampher am ähnlichsten. Frenzel (Arch. d. Pharm. 1840. XXIII. 173) hat die obigen Angaben von Biltz über die Eigenschaften des Alchornins bestätigt.

Zwei Unzen Alcornocorinde gaben nach Biltz: Alchornin 11 Gr.; eine in Weingeist auflösliche, in Wasser und Aether unauflösliche Substanz 16 Gr.; Gerbestoff (harzigen Extractivstoff) 2 Dr. 17 Gr.; sogenannte gummöse Theile (gummigen Extractivstoff) 5 Dr. 24 Gr.; verbrennlichen Faserstoff und Verlust 7 Dr. 38 Gr.; Asche 14 Gr.

Diese Rinde wurde mit grossem Aufsehen, als das vorzüglichste Mittel gegen die Schwindsucht, in die Medicin eingeführt und in der Abkochung gegeben, sie hat aber ihren Ruf nicht bestätigt und ist daher gänzlich wieder ausser Gebrauch gekommen.

Cortex Angusturae. *Angusturarinde.*

Die frühere, auf Humboldt's Angabe gestützte Annahme, dass *Bonplandia trifoliata* Willd. die Mutterpflanze der Angusturarinde sei, ist durch Hancock, der sich gleichfalls längere Zeit in jenen Gegenden, in welchen der Angusturarindenbaum wächst, aufgehalten hat, genauer bestimmt, und es ist von demselben auch eine genaue Beschreibung dieses Baumes gegeben worden. (*Transact. of the medico-botanic Society.* Vol. I. 1829. p. 16—23, und daraus im Pharm. Centralbl. 1831. S. 49, mit Abbild.)

Galipea officinalis Hancock l. c.

G. Cusparia DeC. Bonplandia trifoliata Willd.

Abbild. Hancock l. c. (Hayne I. 18. Pl. med. 384. G. u. v. Schl. 55.)

Syst. sexual. Pentandria Monogynia?

Ord. natural. Rutaceae. Trib. Cuspariеae. DeC. Prodr. — Diosmeae. Adr. Juss.

Der Angusturabaum (Oranguri der Eingebornen) wächst im Ueberflusse in Südamerika auf den Bergen nahe bei St. Joaquin de Carony, zwischen dem 7. und 8. Grade N. B., ebenso in den Missionen Tumeromo, Uri, Alta gracia und Cupapui, liebt fruchtbaren Boden und eine Höhe von 600 bis 1000 Fuss über der Meeresfläche. Selten höher als 20 Fuss, ist seine mittlere Höhe 12 bis 15 Fuss, bei einem Durchmesser des Stammes von 3 bis 5 Zoll. Die Aeste, unregelmässig sich ausbreitend, sind wie der Stamm mit einer glatten grauen Rinde bedeckt. Die dreizähligen Blätter stehen abwechselnd auf Blattstielen, die ungefähr gleiche Länge haben mit den Blättchen, welche auf dem gemeinsamen Blattstiele kurzgestielt, länglich, nach beiden Enden verschmälert, glatt, glänzendgrün (6 bis 10 Zoll lang, 2 bis 4 Zoll breit) sind und frisch einen dem Tabak sehr ähnlichen Geruch haben (wovon der Name Oranguri). Die Blumen in langen Trauben, mit Deckblättchen versehen, von nicht angenehmem Geruche. Der einblättrige Kelch glockenförmig, behaart. Die weisse Blumenkrone auf beiden Seiten behaart, zolllang, aus fünf Blumenblättern bestehend, die sich zurückbiegen und von denen zwei etwas grösser sind. Sieben Staubfäden, von denen die fünf kürzern unfruchtbar sind und an der Spitze nur Drüschen tragen,

Digitized by Google

die beiden längeren aber vollkommen zweifächrige Staubbeutel haben. Der Fruchtknoten fünflappig, niedergedrückt, in eine lederartige Scheibe eingesenkt; ein einfacher fadenförmiger Griffel mit kopfförmiger ungetheilter Narbe. Frucht: fünf Spaltkapseln, von denen gewöhnlich 2 bis 3 fehlschlagen.

Man hat die Rinde der *Magnolia glauca*, die aus Nordamerika herstammt, lange Zeit mit Unrecht für die ächte Angusturarinde gehalten; sie hat einen bittern, etwas gewürzhaften, dem Sassafras und Kalmus nahekommenden Geschmack.

Die Angusturarinde kommt in meistens platten, nur wenig gerollten, dünnen, länglichen, regelmässigen Stücken, deren Dicke, je nachdem sie von dünnern oder dickern Zweigen herrührt, bis zur halben, nicht leicht aber über eine Linie steigt, und die gewöhnlich ½ bis ¾ Zoll breit, 2, 3 bis 4 Zoll lang sind. Die äussere Seite ist entweder mit der grünlichgrauen und ziemlich glatten Epidermis bekleidet, oder an einzelnen Stellen mit einer weichen, lockern und schwammigen, blassgelblichen Substanz bedeckt, worauf häufig Kryptogamen, als *Verrucaria thelena* Ach., *Verrucaria glauca* Fée *Opegrapha hepatica*, *Trypethelium Sprengelii* Ach., vorkommen; die innere Seite ist glatt, fahlgelb, zuweilen ins Röthlichgelbe übergehend. Der Bruch ist dicht, gelbbraun und harzig. Der Geruch ist unbedeutend, etwas dumpfig, der Geschmack sehr bitter von einem einigermassen gewürzhaften und scharfen Nachgeschmacke. Diese nach der Bitterkeit sehr merkliche Schärfe unterscheidet diese Rinde von der später zu erwähnenden unächten Angusturarinde sehr deutlich. Das Pulver sieht frisch gelb, wie gut gepulverte Rhabarber, aus, wird aber nach einiger Zeit blässer; es riecht weit stärker gewürzhaft als die Rinde.

Der gesättigte wässrige Aufguss der Angusturarinde ist schön hellrothbraun, gleichsam orangefarbig, von bitterem, nur wenig scharfem Geschmacke; verdünnt geht er ins Gelbe über, durch kohlensaures Kali wird er dunkelroth und setzt nach einiger Zeit einen hellcitronengelben, etwas flockigen Niederschlag ab. Die concentrirte Abkochung ist schön rothbraun, wird beim Erkalten trübe und lässt einen hochgelben pulverigen Satz fallen, schmeckt stark, jedoch nicht widrig bitter, und hintennach etwas brennend scharf. Die Rinde mit Wasser und etwas Laugensalz gekocht, erregt kein Aufbrausen, das dunkelbraune Decoct wird aber kalt nach Pfaff nicht roth, sondern fällt ins Grünliche; in meinen Versuchen behielt die mit Kali gemachte Abkochung auch beim Erkalten ihre dunkelgelbrothe Farbe, hatte aber ihre Bitterkeit eingebüsst. Die concentrirte geistige Tinctur ist dunkelgelblich-rothbraun, schmeckt angenehm bitter und etwas gewürzhaft scharf, wird durch Wasser sehr stark getrübt und setzt ein hellgelbliches Harz ab. Das über die Rinde abgezogene Wasser hat einen ganz eigenen, dem Petersilienwasser nicht unähnlichen Geschmack, und obenauf schwimmt ein weisses wesentliches Oel, das ganz vollkommen den Geruch der Rinde hat, scharf schmeckt und auf der Zunge einen Eindruck von Wärme, wie Kampher, macht. Heine (Berl. Jahrb. 1815. S. 117) erhielt aus 4 Pfund Rinde 1½ Quentchen von diesem ätherischen Oele, und Hummel aus 2 Pfund nur 28 Gran. Den Versuchen des Letztern zufolge enthalten 1000 Gran Rinde: ätherisches Oel etwa 2 Gran, balsamisches Weichharz 80 Gran, Hartharz unbestimmt, bittern Extractivstoff (mit dem Hartharze) 240. Fischer (Berl. Jahrb. 1816. S. 76) erhielt aus 8 Unzen Rinde: ätherisches Oel 10 Gran, Seifenstoff (gelben bittern Extractivstoff) 2 Drachmen 23 Gran, Gummi mit Schleimstoff verbunden 3 Dr. 40 Gran, balsamisches Weichharz 1 Dr. 15 Gr., Hartharz 1 Dr. 6 Gr., Caoutchouc 6 Gr., Rindenstoff 6 Unzen 7 Dr. 20 Gr.

Pfaff (Syst. d. Mat. med. II. S. 69) giebt folgende Bestandtheile an: 1) ein flüchtiges Princip in Form eines ätherischen Oels mit Wasser destillirbar; 2) einen

Digitized by Google

eigenthümlichen bittern Extractivstoff (Angusturabitter), der das vorzüglich Wirksame dieser Rinde ausmacht und in Wasser und Weingeist gleich löslich ist; 3) zweierlei Harz, a) ein bitteres Harz, das dem bittern Extractivstoffe sehr nahe kommt und in mehr trockner Gestalt dargestellt werden kann, b) ein mehr öliges oder schmieriges Harz, das eigentliche Princip des scharfen und zum Theil widrigen Geschmacks dieser Rinde; 4) freie Weinsteinsäure; 5) mehrere Salze, namentlich salzs. und schwefels. Kali, weinsteins. Kali, schwefels. Kalk; 6) Rindenfaserstoff.

Brandes (Buchner's Repert. XIII. S. 363) glaubte, dass sich der Bitterstoff der Angustura als Pflanzenbase darstellen lasse, indessen erhielt Pfaff (Mat. med. VII. S. 73) keine bestätigenden Resultate; bei Niederschlagung der mit Zusatz von etwas Schwefelsäure gemachten Auszüge durch Kalkhydrat entwickelte sich nur ein starker Geruch nach Ammoniak, was auf das Dasein eines Ammoniaksalzes in der Rinde hindeutete. Auch Thompson fand neben dem Bitterstoffe eine stickstoffhaltige, dem Cinchonin verwandte Materie. Saladin (Pharm. Centralbl. 1833. S. 541) gab dann eine ziemlich unvollständige Nachricht über eine krystallisirbare, neutrale, nicht giftige Substanz, die er Cusparin nannte; sie ist in Weingeist leicht, in Wasser weniger auflöslich, schmilzt in der Wärme unter Verlust von 23 Proc. an Gewicht, ohne vor 106,4° R. Zeichen von Veränderung zu geben, entzündet sich dann ohne Spuren von Sublimation, scheint keinen Stickstoff zu enthalten und lässt keinen merklichen Rückstand.

Auf den Gebrauch der Angusturarinde in der Abkochung wurden zuerst im Jahre 1804 zu Hamburg sehr üble Zufälle bemerkt, worauf der dortige Stadtphysikus Dr. Rambach den Auftrag erhielt, die Sache zu untersuchen. Dieser unterschied zuerst zwei Hauptarten der Angusturarinde, nämlich die ächte und die unächte. Beide fanden sich bei Materialisten sowohl als in den Apotheken mit einander gemengt und mussten erst sortirt werden. Neue Unglücksfälle, welche sich in Ungarn ereigneten, veranlassten eine neue genauere Untersuchung von Seiten der medicinischen Facultät in Wien, als deren Resultat sich ergab, dass die unächte Angusturarinde zu den heftigsten Pflanzengiften gehöre, indem ganz kleine Dosen derselben, nämlich 10 bis höchstens 20 Gran Pulver, gesunde und starke Hunde in wenigen Minuten unter Convulsionen tödteten. Die Wirkungen sind Schwindel, Angst, Ermattung und ein unangenehmes Gefühl von Bewegungslosigkeit, Erbrechen, Fieber, Zittern und krampfhafte Zuckungen.

Diese unächte Angusturarinde, unter dem Namen der ostindischen, ist der *Brucea ferruginea*, einem durch Bauer gefundenen, in Abyssinien einheimischen, zu den Terebinthaceen gehörigen Strauche zugeschrieben worden. (Düsseldorfer Samml. offic. Pflanzen. Lief. IX. Taf. 8. und Hayne Arzn. Gew. Bd. VIII. Taf. 24.) Die höchst giftigen Eigenschaften aber dieser falschen Angusturarinde und die Ergebnisse der chemischen Zerlegungen, welche die Anwesenheit eines narkotischen Alkaloids, des Brucins, eines dem Strychnin sehr verwandten Stoffes, darthun, machen es mehr als wahrscheinlich, dass die falsche Angusturarinde von einer gleichfalls in Westindien einheimischen Strychnosart abstamme, woraus auch die Untermengung von unächter unter ächter Angusturarinde begreiflicher ist; und durch neuere Versuche mit der wirklichen, auch äusserlich verschiedenen Rinde der *Brucea ferruginea* von Geiger ist es zur völligen Gewissheit geworden, dass diese Rinde von der falschen Angusturarinde durchaus verschieden sei. Virey hatte *Strychnos colubrina* als die Mutterpflanze bezeichnet, indessen ist diese Pflanze ebenfalls in Ostindien einheimisch. Die wirkliche Mutterpflanze ist *Strychnos nux vomica*.

Die Stücke dieser unächten Rinde, so wie sie im Handel vorkommen, unterscheiden sich, was ihr äusseres Ansehen betrifft, in einigen Punkten von ein-

Digitized by Google

ander, so dass man verschiedene Sorten machen könnte; doch stimmen sie in der Hauptsache so überein, dass man sie ohne allen Anstand als Varietäten einer und derselben Gattung von Rinde ansehen kann. Sie bildet nämlich grösstentheils unregelmässige Stücke von verschiedener Grösse, mehr breit als lang, theils auch gerollt, zum Theil auch nach aussen umgebogen, im Durchschnitte viel dicker als die ächte, bis auf 2 Linien dick, überhaupt von grobem Gewebe, von aussen mit einem grösstentheils aus abgesonderten kleinen weissen, gelblichen oder rostfarbigen Warzen bestehenden Rindengeflechte gleich einem wahren Ausschlage überzogen, welcher fest an der Rinde hängt und sich schwer abschaben lässt; auf der innern Fläche theils schmuzig gelblichweiss, theils grau, theils, und dies in den meisten Fällen, schwarz, ohne unterscheidbare Fasern, leicht brüchig, auf dem Bruche aber theils weiss, theils weissgelblich, theils auch hellbräunlich, nicht glänzend und harzig, sondern mehr mehlig, zum Theil deutlich zwei Schichten darstellend. Der Geruch hat einige Aehnlichkeit mit dem der ächten Angusturarinde, der Geschmack ist im höchsten Grade widrig und bitter, lange anhaltend, ohne alles Gewürzhafte, Scharfe, sowie auch ohne alles Zusammenziehende. Gekaut wird sie bleicher. Ihr Pulver ist mehr hellgelb.

Die Versuche mit Auflösungsmitteln und chemischen Reagentien setzen die wesentliche Verschiedenheit der unächten und ächten Angusturarinde in ein noch helleres Licht.

Der concentrirte Aufguss der unächten Angusturarinde ist nicht so klar wie der der ächten, noch mehr schmuzigbraun und wird mit Wasser verdünnt nicht gelb; der Geschmack ist höchst widrig bitter. Schwefelsaures oder salzsaures oxydirtes Eisen bewirkt eine dunkelgrüne Färbung und einen reichlichen sammetartigen schwarzen, etwas ins Aschgraue sich ziehenden Bodensatz, der sich in Salpetersäure vollkommen wieder auflöst und damit eine graulichbraune Auflösung bildet. Die ächte Rinde wird von diesem Reagens nach PFAFF nicht ins dunklere Grün oder Blau umgeändert, sondern wird höher roth, und es setzt sich nach einiger Zeit ein rosenfarbiger Niederschlag ab. Nach GUIBOURT wird ein sehr reichlicher weisslichgrauer Niederschlag erzeugt, der auch in meinen Versuchen erhalten wurde.

Diese Farbenveränderung und Niederschlag wurde gleich von RAMBACH als das Hauptunterscheidungsmerkmal der ächten und unächten Angusturarinde mit Recht anerkannt. Kohlensaures Kali ändert die Farbe des Aufgusses der unächten Angustura nicht, wie bei der ächten, ins Braunrothe, sondern vielmehr ins Grünliche um, es setzt sich ein flockiger, graulichgelblicher Niederschlag ab, und nach und nach färbt sich die überstehende Flüssigkeit von der Oberfläche aus ins Dunkelbraune.

Die Abkochung der unächten Rinde ist bräunlichgelb (schwärzlichgrün bei mir), lässt einen häufigen graubraunen (schwärzlichgrünen) Bodensatz fallen, hat einen höchst widrig bittern, lange anhaltenden ekelhaften Geschmack, und verhält sich gegen Reagentien im Wesentlichen wie der Aufguss, nur dass die Niederschläge noch viel reichlicher sind. Auch mit Kalkwasser, mit essigsaurem Blei, Brechweinstein und Galläpfeltinctur bildet diese Abkochung reichliche flockige Niederschläge.

Die geistige Tinctur der unächten Rinde ist weniger dunkel gefärbt als die der ächten, schmeckt unerträglich bitter, lässt sich mit Wasser, ohne merkliche Trübung und ohne Harz abzusetzen, vermischen, indem sie alsdann blos ein blassgelbes opalisirendes Ansehen erhält. Eine Auflösung des oxydirten schwefels., salzs. oder salpeters. Eisens verwandelt diese Farbe sogleich in die schmuziggrüne und fällt einen grauschwarzen Niederschlag. (PFAFF im Berl. Jahrb. 1808. S. 26.)

Digitized by Google

Die Herren PELLETIER und CAVENTOU haben durch eine sorgfältige Analyse (SCHW. J. XXVIII. S. 32; GILBERT's Annalen, Jahrg. 1819. 3. Stück. S. 322. Berl. Jahrb. XXIV. 1, S. 136) nachgewiesen, dass die giftig wirkende Substanz in der unächten Angusturarinde ein dem Strychnin ähnliches Alkaloid sei, welches sie Brucin genannt haben. Dasselbe krystallisirt in weissen, durchsichtigen, geschoben vierseitigen Säulen, welche zuweilen einige Linien dick sind, häufig aber in unregelmässigen, zusammengehäuften, perlmutterglänzenden Blättchen. Es ist luftbeständig, geruchlos, schmeckt sehr und anhaltend bitter, wirkt dem Strychnin ähnlich, jedoch minder heftig. Es ist in 500 Th. kochenden und 850 Th. kalten Wassers auflöslich (beigemischter brauner Farbestoff befördert sehr die Löslichkeit); auch ist es in Weingeist sehr, in flüchtigen Oelen wenig, in Aether und fetten Oelen gar nicht auflöslich. Mit Salpetersäure behandelt nimmt das Brucin eine rothe oder gelbe Farbe an, welche, wenn man Zinnchlorür zumischt, in eine schön violette Farbe übergeht, worauf sich ein ähnlich gefärbter Niederschlag absetzt. Das Strychnin zeigt nur dann dasselbe Verhalten, wenn es brucinhaltig ist. Wird das krystallisirte Brucin etwas über 100 C. erhitzt, so schmilzt es, und giebt bis gegen 19 Proc. Wasser ab. Das wasserleere Brucin ist nach REGNAULT $C^{46}H^{26}N^2O^4 = 4994{,}7$; Kohlenstoff 70,39, Wasserstoff 6,50, Stickstoff 7,08, Sauerstoff 16,03. Das Brucin bildet mit den Säuren sehr bitter schmeckende, meistens krystallisirbare Salze; sie werden, ausser von Alkalien und alkalischen Erden, auch von Morphin und Strychnin zersetzt, welche das Brucin niederschlagen.

Ausser dem Brucin erhielten die Herren PELLETIER und CAVENTOU aus der falschen Angusturarinde: einen fetten, nicht giftigen Stoff, viel Gummi, einen gelben, in Wasser und Alkohol auflöslichen Stoff, Spuren von Zucker, Holzfaser.

Das Brucin findet sich auch in den Krähenaugen und den Ignazbohnen, aber mit Strychnin vermischt, wogegen es in der Rinde allein vorkommt.

PELLETIER (TROMMSD. N. J. IV. 2. S. 219) hat auch die rostfarbene Flechte, welche sich so häufig auf der falschen Angusturarinde findet, besonders untersucht. Der rothgelbe Farbestoff dieser Flechte ist vegetabilischer Natur, in Alkohol, aber nicht in Wasser löslich, verbindet sich mit der Salpetersäure nach Art einer basischen Substanz, und nimmt dadurch eine gesättigt grüne Farbe an.

Die medicinische Anwendung der Angusturarinde, in der Abkochung, seltner in Pulverform, ist nicht häufig, und in Oestreich und Baden wegen der von beigemischter falscher Rinde zu besorgenden nachtheiligen Wirkungen gänzlich untersagt.

Cortex Cascarillae. *Kaskarillrinde.*

(Croton Eluteria SWARTZ. Euphorbiaceae.)

Eine am häufigsten zusammengerollte oder rinnenförmige Rinde, mit etwas runzlicher weisslicher Oberfläche, mit kurzen Querrissen; die äussere Rinde dünn innen weisslich, die mittlere und innere innen braun, der Bruch gleichförmig, von scharfem bittern Geschmacke und aromatischem Geruche. Sie wird von den Inseln Westindiens, vorzüglich den Bahama-Inseln, angebracht. Die kleineren mit den Rinden gemischten Aeste von schwächerem Geruche müssen verworfen werden.

Croton Eluteria Sw. *Wohlriechender Croton.*
Abbild. Pl. med. 139. — G. u. v. SCHL. 260. KLOTZSCH I. 1.

Digitized by Google

Syst. sexual. Cl. XXI. Ord. 8. Monoecia Monadelphia.
Ord. natural. Euphorbiaceae.

Der wohlriechende Croton bildet einen kleinen strauchartigen Baum, der in den Wäldern von Jamaika und andern westindischen Inseln einheimisch ist. Die jüngern Zweige kantig, weichhaarig, rostfarbig. Die eiförmigen, stumpf zugespitzten Blätter sind kurz gestielt und gegenüberstehend, oben grün mit einzelnen weissen anliegenden Schüppchen, die untere Fläche dicht mit solchen Schüppchen besetzt; gegen das Licht zeigen sich durchscheinende Drüsen. Blüthen einhäusig in den Blattwinkeln und an den Spitzen der Zweige in zusammengesetzten sparrigen Trauben; die Blüthen fast sitzend; die obern kleinern sind männlich, die untern kurzgestielten weiblich. Der rostfarbig punktirte Fruchtknoten entwickelt sich zu einer kleinen, rundlichen, dreifächrigen Springkapsel, die mit kleinen Warzen und Schuppen besetzt ist.

Von dieser Pflanze leitete Wright die officinelle Kaskarillrinde her, als deren Mutterpflanze sonst *Croton Cascarilla* L. (Plenck 686) bezeichnet wurde. Wright bemerkt schon, dass die Rinde dieses letztern Strauches weder den Geruch noch den Geschmack der Kaskarillrinde habe.

Die Abstammung der Kaskarillrinde von *Croton Eluteria* wurde zwar wieder von Schiede zweifelhaft gemacht, indem derselbe einen in Mexico bei Aotopan in der Nähe von Jalapa gefundenen Strauch, dessen Rinde dort zu Lande wie China gebraucht wird, und den Namen *Copalche* oder *Quina blanca* führt, für *Croton Eluteria* hielt, indessen zeigte v. Schlechtendal (Berl. Jahrb. f. d. Pharm. 1829. XXXI. 2. 1. mit Abbild.) und nach ihm Klotzsch (I. 2.), dass dieser Strauch eine von *Croton Eluteria* verschiedene Species sei, die er durch den Namen *Croton Pseudo-China* unterschied. Die Rinde dieses Strauchs ist zwar im Aeussern der Kaskarillrinde ähnlich, im Geruche und Geschmacke aber verschieden, nicht gewürzhaft, sondern stark und anhaltend bitter, verbreitet auch nicht, auf Kohlen gestreut, den der Kaskarillrinde eigenthümlichen Geruch. Bemerkt soll noch werden, dass, wie schon früher Bouldue, Spielmann und Andere angenommen haben, es auch Don (Annal. d. Pharm. 1833. VIII. 342.) für wahrscheinlich hält, dass die Kaskarillrinde nicht von Jamaika, dem Vaterlande des *Croton Eluteria*, sondern von dem amerikanischen Festlande bezogen werde.

Wir erhalten die Kaskarillrinde in 3—4 Zoll langen, ¼—½ Zoll starken, zusammengerollten Stücken, die fest, schwer, äusserlich weisslich aschgrau, mit einer runzlichen Oberhaut überzogen, mit Querstrichen bezeichnet und hin und wieder mit Flechten besetzt, inwendig bräunlich-rostfarben sind. Das Pulver hat eine bräunlich-graue Farbe.

Trommsdorff (J. 1796. III. 2. S. 113 und N. J. 1833. XXVI. 2. S. 130) hat zu zwei verschiedenen Malen die Kaskarillrinde einer chemischen Untersuchung unterworfen. Bei der Destillation von 8 Pfd. getrockneter Rinde mit Wasser wurden 10 Drachmen eines gelblich weissen Oels erhalten, das zwar bei der Rectification ungefärbt überging, nach einigen Wochen aber wieder eine schwach gelbliche Farbe annahm. Das Oel hat einen sehr starken Geruch, und sehr gewürzhaften bitterlichen Geschmack. Spec. Gew. 0,938. Es löst sich sehr leicht in Alkohol auf, und die geistige Auflösung reagirt nicht sauer. Von den übrigen Bestandtheilen der Rinde sind die harzigen vorherrschend, weshalb auch die Rinde sich durch Auskochen mit Wasser so schwer erschöpfen lässt, und dieses 7 Mal wiederholt werden musste. Durch Digestion der Rinde mit Alkohol von 80 Proc. erhält man eine dunkle rothbraune Tinctur, und das aus derselben, nachdem der Weingeist abdestillirt worden, abgeschiedene Harz ist gelbbraun, zerreiblich, und besteht aus zwei Arten, von denen die eine in absolutem Aether

Digitized by Google

löslich ist. Dieses Harz ist fest, spröde, stark glänzend, von dunkelgelber Farbe und angenehm aromatischem, etwas moschusartigem Geruche. Absoluter Alkohol und Aether lösen dieses Harz beim Schütteln ziemlich leicht auf, und bilden kräftige wie die Rinde schmeckende Tincturen, die nicht sauer reagiren. Aetzkalilauge löst selbst beim Sieden dieses Harz nicht auf. In Terpenthinöl löst es sich beim Erwärmen, in fetten Oelen bei dem Kochen vollständig auf. Auch in der concentrirtesten Essigsäure ist es beim Erwärmen löslich, wird aber durch Wasser daraus abgeschieden. Das nach der Behandlung mit Aether zurückbleibende Harz ist braun, ohne Geruch und Geschmack, in Alkohol sehr leicht löslich, in dieser Auflösung sauer reagirend, mit Aetzkalilauge beim Kochen eine vollständige Auflösung gebend, aus der durch Säuren das Harz fast unverändert wieder gefällt wird; in Terpenthinöl und fetten Oelen selbst beim Sieden nicht auflöslich. Durch vier- bis fünfmaliges Auskochen mit Wasser der durch Alkohol erschöpften Rinde, Abdampfen bis zur Syrupsconsistenz, Vermischen mit Alkohol, um die schleimigen Theile abzuscheiden, und Abdampfen der geistigen Auflösung erhält man eine dunkelbraune extractförmige Masse, Kaskarillbitter, von bitterm, wenig gewürzhaftem Geschmacke. Kocht man die Rinde gleich anfangs mit Wasser aus, so wird vermittelst dieses Extractivstoffs und der schleimigen Theile ein bedeutender Theil Harz aufgelöst, daher denn auch das officinelle Extract beim Auflösen in Wasser durch die sich abscheidenden harzigen Theile getrübt wird. Die Kaskarillrinde enthält nach dieser Analyse: ätherisches Oel, ein in Aether lösliches nicht acides Harz, ein in Aether unlösliches acides Harz, Kaskarillbitter, eine Spur Gallussäure, pflanzensaure Salze mit Kali- und Kalkbase, Schleim (Gummi), holzige Theile. Aus der Asche wurden erhalten: kohlens. Kali und Kalk, schwefels. Kali, Chlorkalium, phosphors. Kalk, Eisenoxyd, Kieselerde.

Hierauf hat Duval (Buchn. Repert. 1845. XXXIX. 345.) nach einer geschichtlichen Zusammenstellung eine Analyse der Kaskarillrinde geliefert, nach welcher dieselbe enthält: Eiweiss, eigenthümlichen Gerbestoff, krystallisirbaren Bitterstoff (Cascarillin), rothen Farbestoff, fettige Materie von widrigem Geruche, Wachs, gummige Materie, flüchtiges Oel von angenehmem Geruche und 0,938 spec. Gew., Harz, Stärkemehl, Pectinsäure, Chlorkalium, ein Kalksalz und Holzfaser. Zur Darstellung des Cascarillins wird der wässrige Auszug der Rinde mit essigsaurem Bleioxyde gefällt, aus der abfiltrirten Flüssigkeit das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoffgas ausgeschieden, wieder abfiltrirt, bis auf $^3/_4$ abgedampft, mit Knochenkohle digerirt, wieder filtrirt, in der gelindesten Wärme bis zum Salzhäutchen abgedampft und dann in die Kälte gestellt. Die ausgeschiedene Masse, welche zuweilen nicht krystallinisch, sondern harzartig aussieht, wird fein zerrieben und in einer Röhre mit so viel Alkohol übergossen, dass ein dünner Brei entsteht, von dem man nach einiger Zeit die stark gefärbte Tinctur ablaufen lässt. Das dann ziemlich entfärbte Pulver wird in kochendem Alkohol aufgelöst, die Auflösung mit Knochenkohle digerirt, und dann der freiwilligen Abdunstung überlassen. Die von den ausgeschiedenen Krystallen abgesonderte Flüssigkeit wird zur Trockne abgedunstet, zu Pulver zerrieben, wieder mit kaltem Alkohol gewaschen, in kochendem aufgelöst und zum Krystallisiren hingestellt.

Das Cascarillin ist weiss, in miscroscopischen Nadeln, bisweilen auch in sechsseitigen Tafeln krystallisirt, geruchlos, von nach und nach sich entwickelndem bittern Geschmacke. In der Hitze schmilzt es, und erstarrt beim Erkalten zu einer spröden Harzmasse. Mit Kalihydrat erhitzt giebt es keine Ammoniakdämpfe, enthält also keinen Stickstoff. Auf Platinblech verbrennt es ohne Rückstand. Im Wasser ist es sehr schwer löslich, giebt aber eine bitter schmeckende

Digitized by Google

Auflösung, die neutral ist und von Bleisalz und Gerbesäure nicht gefällt wird. Alkohol und Aether lösen das Cascarillin leichter auf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es (ähnlich wie das Salicin) mit tief purpurrother Farbe aufgelöst, und durch Wasser daraus als grasgrüner Niederschlag gefällt. Salzsäure giebt eine ins Violette spielende Auflösung, die auf Zusatz von Wasser ins Blaue übergeht. Salpetersäure löst es mit gelber Farbe auf.

Das Cascarillin schliesst sich hiernach an das Salicin, Columbin u. s. w. an.

Die Kaskarillrinde wird ihrer vielen holzigen Theile wegen nicht gut in Pulverform, besser in der Tinctur, oder in der Abkochung und in dem daraus bereiteten Extracte gegeben.

PFAFF erwähnt einer im Handel vorkommenden von der gewöhnlichen Kaskarillrinde sehr verschiedenen Rinde. Sie hat, nach ihm, die grösste Aehnlichkeit mit einer Weidenrinde, bildet ganz dünne, biegsame, aussen grünliche, innen mehr weisse, nur an den Rändern etwas umgerollte Rindenstücke von einem sehr kräftigen Kaskarillgeschmacke. Sollte sie etwa die Rinde der ganz dünnen Zweige sein?

Chinarinden *).

Unter Chinarinden versteht man im eigentlichen Sinne allein die Rinden der zu dem Geschlechte *Cinchona* gehörenden Bäume, welche bis jetzt nur auf dem festen Lande von Südamerika gefunden sind, uneigentlich führen auch die Rinden der dem Genus *Cinchona* verwandten Geschlechter, *Exostemma, Cosmibuena* u. s. w., den Namen Chinarinden und kommen als *China nova* u. s. w. im Handel vor.

Der Chinabaum soll von den Eingebornen Peru's *Guannanaperis* und *Gannaparis* genannt werden. Von den Spaniern wurde der Baum, oder auch vielleicht die Rinde, in den ersten Zeiten *Palo de Calenturas* oder *Legno de Calenturas de Lima in Peru* genannt, welches in den andern Sprachen mit *Lignum febrium, Lignum febris, Lignum antifebrile, Bois de fièvres*, Fieberholz, wiedergegeben wurde. Zu LA CONDAMINE's Zeit (um 1738) war jene Benennung *Palo de Calenturas* nicht mehr gebräuchlich, und man nannte den Chinabaum *Arbol de la Cascarilla*, d. h. Rindenbaum.

Die Zeit, in welcher die China zuerst nach Europa gebracht worden, wird gemeiniglich von den ältesten Schriftstellern, denen auch ALEX. v. HUMBOLDT folgt, in das Jahr 1640 gesetzt; v. BERGEN hat es wahrscheinlich gemacht, dass die China schon im Jahre 1632 nach Spanien gekommen, aber kein Versuch zu einer medicinischen Anwendung mit ihr gemacht worden sei. Ueber die Art aber, wie die Heilkraft der China zuerst entdeckt worden sei, ist keine Gewissheit vorhanden. DE LA CONDAMINE erzählt eine alte Sage, nach welcher amerikanische ungemähnte Löwen die erste Ursache der Entdeckung gewesen sein sollten, indem sie, mit einer Art Wechselfieber behaftet, instinctmässig von dieser Rinde gekaut hätten und geheilt worden seien. HUMBOLDT bemerkt aber,

*) Ungeachtet der trefflichen Bearbeitungen dieses Gegenstandes in neuerer Zeit, herrschen doch noch viele Ungewissheiten, namentlich über die Abstammung der im Handel erscheinenden Chinasorten von bestimmten Arten der Gattung *Cinchona*. Ohne Mittel zu eignem Urtheile hielt ich es für das Gerathenste, bei Abfassung dieses Artikels die Monographie von v. BERGEN und die Pharmaceutische Waarenkunde von F. GÖBEL zum Grunde zu legen. Wegen ausführlicherer Nachrichten und der Literatur muss ich daher auf diese Werke hinweisen.

Digitized by Google

dass der die Wärme liebende grosse amerikanische Löwe (*Felis concolor*) sich gar nicht in der Region der Fieberbaumwälder finde, die Annahme auch gewagt sei, dass dieser Löwe an dem Fieber erkranken könne. GODEFROY sagt, es wären einige Fieberrindenbäume vom Winde umgeworfen in einen Sumpf gefallen, und hätten dem Wasser eine solche Bitterkeit mitgetheilt, dass niemand davon trinken konnte, bis endlich ein Eingeborner, am heftigsten Fieber leidend und kein anderes Wasser findend, seinen Ekel überwunden und von diesem Wasser getrunken habe, hierauf geheilt worden sei, und seine Mitbrüder mit den Heilkräften der Fieberrinde bekannt gemacht habe. Den Eingebornen sei daher, nehmen SEBASTIAN BADUS und ARBOT an, die Heilkraft der China gegen Wechselfieber bekannt und von ihnen gegen diese in ihrem Lande sehr häufige Krankheit gebraucht, aus Hass gegen ihre spanischen Unterdrücker aber geheim gehalten worden. Dieser Annahme pflichtet auch LA CONDAMINE bei, wobei er jedoch bemerkt, dass die China in ihrem Vaterlande ungemein gering geachtet und wenig benutzt werde, womit auch die 60 Jahre später angestellten Nachforschungen ALEX. v. HUMBOLDT'S ziemlich übereinstimmen. Dieser Gelehrte sagt ferner, es herrsche in Loxa nicht nur keine Tradition, welche die Entdeckung der Heilkraft der China den Eingebornen zuschreibe, sondern es sei auch nicht einmal wahrscheinlich, dass solche den amerikanischen Urvölkern angehöre, welche mit unabänderlicher Beharrlichkeit an ihren Speisen und Heilmitteln hängen und in Loxa, Guancabamba und weit umher den Gebrauch der Fieberrinde ganz und gar nicht kannten, so dass selbst in den tiefen und heissen Gebirgsthälern von Catamajo, wo die Wechselfieber überaus gemein sind, die Einwohner lieber sterben, als dass sie den Entschluss fassen sollten, China zu nehmen, welche sie mit den branderregenden Giften in eine Classe setzen. HUMBOLDT berichtet ferner, dass in Loxa die alte Sage ginge, die Jesuiten hätten beim Holzfällen nach Landessitte die verschiedenen Baumarten durch das Kauen ihrer Rinden unterschieden, und wären dabei auf die grosse Bitterkeit der Chinarinden aufmerksam geworden. Da nun unter den Missionarien immer Arzneikundige waren, so hätten diese den Aufguss der Rinde bei der gewöhnlichen Krankheit der Gegend, dem Tertianfieber, versucht.

DE LA CONDAMINE und nach ihm HIPPOLIT RUIZ, welcher letztere im Jahre 1777 auf Befehl des spanischen Hofes eine botanische Entdeckungsreise nach Peru unternahm, erzählen dagegen über das Bekanntwerden der lange angewandten Fieberrinde Folgendes, welches sie von glaubwürdigen Personen sehr oft gehört hätten. Im Jahre 1636 habe ein Indianer der Provinz Loxa dem Corregidor von Loxa, DON JUAN LOPEZ DE CANNIZARES, der an einem kalten Fieber krank lag, die guten Eigenschaften der Chinarinde angerühmt. Der Corregidor, sich nach baldiger Wiederherstellung sehnend, liess sich von diesem Indianer etwas von der Rinde, nebst der Verfahrungsart sie zu gebrauchen, geben. Er befolgte die gegebene Vorschrift, welche darin bestand, dass die Rinde mit einer beliebigen Menge kaltem Wasser übergossen oder darin gekocht und hiervon zu wiederholten Malen getrunken werden sollte, und genas in wenigen Tagen von seiner langwierigen Krankheit.

Als der Corregidor hierauf im Jahre 1638 vernahm, dass die Vicekönigin von Peru an einem dreitägigen Fieber krank liege, schickte er ihrem Gemahle, DON GERONIMO FERNANDEZ DE CABRERA, BOMBADILLA Y MENDOZA, Grafen von CHINCHON, von dieser Rinde, nebst einer Anzeige ihrer Wirkung und der Verfahrungsart, sie zu gebrauchen. Der Vicekönig liess in den Hospitälern von Lima mehrere Versuche damit anstellen, und da alle dem eingeschickten Berichte entsprachen, liess er auch seine Gattin davon gebrauchen, welche vollkommen genas. Von den damals wunderbaren Heilkräften der Rinde überzeugt, liess

Digitized by Google

nun die Gräfin einen grossen Vorrath von Loxa kommen und unentgeltlich austheilen, woher zuerst das Pulver dieser Rinde den Namen „Pulver der Gräfin", *Pulvis Comitissae* (*del Chinchon*) erhielt. Durch Zusammenstellung mit dem Worte *Cortex* ist hieraus *Cortex Chinchonae*, *Cortex Cinchonae* gebildet worden, und auch LINNÉ bezeichnete das Geschlecht der Fieberrindenbäume mit dem Namen *Cinchona* (eigentlich *Chinchona*).

Nach der Rückkehr des Grafen von Chinchon nach Europa, der eine bedeutende Quantität Fieberrinde mitbrachte, scheint nach VILLEBOREL's Behauptung dieselbe doch nicht sehr schnell in Ruf gekommen zu sein, obgleich die erste im Jahre 1639 mit der China gemachte Probe gut ausfiel. Doch erschien schon 1642 eine eigene Schrift über die Fieberrinde, vielleicht die erste über diesen Gegenstand, von BARBA, Professor der medicinischen Facultät zu Valladolid. Die erste allgemeine Verbreitung der China kann wohl den spanischen Jesuiten zugeschrieben werden, welche von ihren Ordensbrüdern bedeutende Quantitäten dieser Rinde zugeschickt erhielten und den Ruf derselben begründeten. Dieses Verdienst theilten sehr bald die Jesuiten in Italien, und besonders der Cardinal JUAN DE LUGO, ein Spanier von Geburt, so dass Rom für eine Zeitlang der allgemeine Stapelplatz für das neue Fiebermittel wurde. Als nun im Jahre 1649 und 1650 der Pater-Provincial der Jesuiten einen starken Vorrath Rinde aus Amerika mitbrachte, und gerade zu derselben Zeit ein Conventikel des ganzen Ordens gehalten wurde, so fehlte es nicht an Gelegenheit, durch die in ihre Heimath zurückkehrenden Ordensbrüder Chinapulver über ganz Europa zu verbreiten, welches nun die Namen *Pulvis Cardinalis*, Cardinalspulver, *Pulvis Jesuiticus*, *Pulvis Patrum* führte. Doch war in Rom auch der Name *China febris* gebräuchlich.

Der durch diese weitere Verbreitung immer mehr und mehr begründete Ruf der China wurde im Jahre 1653 von CHIFLETIUS, erstem Leibarzte des Erzherzogs von Oestreich, LEOPOLD, Gouverneurs der Niederlande, welcher letztere von einem doppelten Quartanfieber befallen und durch die China nur temporär geheilt worden war, mit Heftigkeit angegriffen, und das von ihm über diesen Vorfall verfasste Werk mit grossem Beifalle aufgenommen. Als Vertheidiger der China traten zwar SEBASTIAN BADUS und ROLAND STURM auf, doch fehlte es auch nicht an neuen Gegnern, so dass der Gebrauch der China sich fast nur auf den Kirchenstaat beschränkte. Dieser beschränkte Gebrauch wurde aber auch durch die Seltenheit, durch den frühern starken Verbrauch herbeigeführt und durch den damit im Zusammenhange stehenden hohen Preis der China begründet, und nach STURM stand sie im Jahre 1650 so hoch im Preise, dass sie kaum mit Gold aufgewogen werden konnte. In Rom selbst wurde das Pfund Rinde mit einem Pfunde Silber bezahlt. Gegen Ende des Jahres 1658 wurde indessen schon öffentlich angezeigt, dass ein Antwerpner Kaufmann, J. THOMPSON, die Fieberrinde mitgebracht habe und solche verkaufe. Im Jahre 1664 findet sich schon zu Lyon der Zoll auf die China mit 3 Sous für das Pfund festgesetzt, woraus hervorgeht, dass dieser in den Zolltarif aufgenommene Artikel nicht mehr zu den Seltenheiten gehört habe.

Der Engländer ROBERT TALBOR, der anfangs Lehrling bei einem Apotheker war, nachher aber, jedoch wahrscheinlich nur kurze Zeit, zu Cambridge studirte, verhalf durch sein geheimes Fiebermittel, welches eigentlich aus nichts als aus China bestand, dieser zu erneuertem grossen Ruhme, sich selbst aber zu einem sehr grossen Vermögen. TALBOR begann seine Fieberkuren zuerst an der Seeküste in Essex mit solchem Erfolge, dass er bald nach London berufen wurde, wo er sich 1671 förmlich niederliess. Der Ruf des TALBOR'schen Fiebermittels lenkte nun wieder die Aufmerksamkeit der Aerzte auf die durch Verfälschung

Digitized by Google

mit andern Rinden in Misscredit gerathene Chinarinde, welches noch mehr der Fall war, als TALBOR'N am französischen Hofe die Heilung des fieberkranken Prinzen CONDÉ und des Finanzministers COLBERT glücklich gelang. Zweifelhaft ist die Angabe, dass um das Jahr 1679 der Dauphin, Sohn LUDWIG's XIV., am kalten Fieber gelitten habe, und kein pariser Arzt ihn habe heilen können; man habe also TALBOR'N nach Paris berufen, welcher den Dauphin hergestellt habe.

Der Ruf der China wurde durch dergleichen glückliche Kuren so vollkommen wieder hergestellt, dass LA FONTAINE im Jahre 1682 ein Gedicht über die China (*Poeme du Quinquina*) herausgab, in welchem ausdrücklich der Heilung CONDÉ's und COLBERT's, jedoch nicht des Dauphins, Erwähnung geschieht, was ohne Zweifel geschehen wäre, wenn die Sache sich wirklich so verhalten hätte. Nach einigen Schriftstellern wurde TALBOR'N von LUDWIG XIV. das Geheimniss seines Fiebermittels, behufs der öffentlichen Bekanntmachung, für 2000 Louisd'or und eine Jahresrente von 2000 Livres abgekauft, auch dem Erfinder die Ritterwürde ertheilt und ein zehnjähriges Monopol zum Verkaufe seines Heilmittels bewilligt, wovon eine einzige Dosis zu Paris einen Louisd'or, 1 Pfund 100 Louisdor gekostet haben soll. Hierdurch wird es leicht erklärlich, dass TALBOR, der im Jahre 1681 starb, ausserordentliche Schätze hinterliess.

Die botanische Kenntniss des Chinabaums beginnt erst mit LA CONDAMINE, also 100 Jahre nach ihrer Einführung in Europa. Dieser Gelehrte, eigentlich Mathematiker, war mit einigen andern Gelehrten von der französischen Regierung nach Südamerika gesandt worden, um dort die Länge einiger Grade des Meridians von Quito zu messen, umfasste aber, wie HUMBOLDT sagt, alle Theile des menschlichen Wissens mit unbeschreiblicher Lebhaftigkeit. LA CONDAMINE reiste am 29. Mai 1737 von Quito nach Lima ab, und die erste ziemlich vollständige Beschreibung des Chinabaums, welche auch LINNÉ bei seiner Aufstellung des Genus *Cinchona* zum Grunde legte, erschien von diesem Gelehrten 1738 in den Memoiren der königl. Akademie der Wissenschaften. Er leitet übrigens den Namen Quina aus der sogenannten Quichoasprache (der Sprache der alten Peruaner zur Zeit des Inkas) ab, in welcher das Wort Quina mit dem spanischen Worte Mantenilla gleichbedeutend sei, bei der Armuth jener Sprache aber vermuthlich, wenn von einem Baume die Rede gewesen sei, die Rinde — den Mantel des Baumes — bedeutet habe; *Quina Quina* heisse demnach so viel als die Rinde aller Rinden, vortreffliche Rinde.

Auf LA CONDAMINE folgte 1739 JOSEPH v. JUSSIEU, welcher gleichfalls die Gegenden um Loxa besuchte, auch seine botanischen Excursionen etwas nordwestlich von Loxa ausdehnte. JACQUIN, welcher sich in den Jahren 1754—59 in Westindien aufhielt, entdeckte ausser den bis dahin aufgefundenen zwei Arten von *Cinchona*, nämlich der jetzigen *Condaminea* HUMB. und der *cordifolia* MUTIS, welche beide damals aber zusammen von LINNÉ unter der Benennung *Cinchona officinalis* begriffen waren, auf Cuba und St. Domingo eine neue Art, die er *C. caribaea* nannte. Diese und *C. floribunda* SWARTZII sind die beiden merkwürdigsten der auf den Antillen vorkommenden Arten. Nach und nach boten die westindischen Inseln, die Südsee und selbst Ostindien mehrere Chinaarten dar, die jedoch später von den eigentlichen Chinabäumen getrennt, und deren Rinden auch zur arzneilichen Anwendung als Chinarinden unbrauchbar befunden worden sind. Im südlichen Amerika sind jedoch nach und nach manche neue Arten aufgefunden worden, welche als sehr wirksam anerkannt sind.

Nach v. HUMBOLDT's Versicherung kam von 1733 bis 1776 keine andere Fieberrinde in den Handel, als die des Corregiments von Loxa und der zunächst gelegenen Gegenden. Man ahnete gar nicht, dass es in dem nördlich vom Aequator befindlichen Theile Südamerika's auch Chinabäume geben könne, bis

Digitized by Google

ein glücklicher Zufall einen Mann, der lange Zeit wegen der ökonomischen Verhältnisse des Chinaschälens in Loxa gelebt hatte, auf seinem Rückwege nach Spanien über Popayan nach Santa Fe de Bogota führte. Es war dies der Obermünzdirector Don Miguel de Santistevan, der ohne alle botanische Kenntnisse nach dem blossen Habitus die Chinabäume von Loxa ab bis zu $2\frac{1}{2}^{0}$ N. B. entdeckte.

Im Jahre 1772 entdeckte Don Jozè Celestino Mutis die Chinarinde um Santa Fe, welche Entdeckung er zwar noch ausdehnte, jedoch nicht ahnete, dass die Chinabäume bald bis zum 10^{0} N. B. würden aufgefunden werden. Die entdeckten neuen Arten wurden von ihm botanisch untersucht und beschrieben, nämlich *C. lancifolia*, *cordifolia*, *oblongifolia* und *ovalifolia*. Durch diese und andere in Neu-Granada entdeckten Cinchonen wurde nicht nur dem Mangel an China abgeholfen, sondern auch die Verschiffung nach Europa, welche früher allein aus den Häfen der Südsee um das Cap Horn herum geschehen konnte, dadurch erleichtert, dass die China aus den Häfen von Carthagena und Santa Marta, also auf geradem Wege, verschifft werden konnte.

Ruiz und Pavon, die Herausgeber der *Flora Peruviana*, besuchten die schönen Thäler von Tharma, Xaura und Huamalies, und bestimmten 1779 die botanischen Charaktere der nordperuanischen Species. Zu der im Jahre 1792 von Ruiz herausgegebenen *Quinologia* schrieben Ruiz und Pavon im Jahre 1804 einen Supplementband.

Seit dem Jahre 1780 wurde nun Europa auf allen Seiten mit Fieberrinden von allen Sorten überströmt, unter welche theils Rinden von westindischen Cinchonaarten, theils mit Brasilienholzdecoct gefärbte Rinden von Bäumen, die gar nicht einmal zu dem Genus *Cinchona* gehörten, gemengt worden.

In der neuern Zeit hat vorzüglich A. v. Humboldt zur Erweiterung und Berichtigung unserer Kenntnisse über die Chinaarten beigetragen und die Ergebnisse seiner mit Bonpland unternommenen Reise in seinem grossen Werke und in dem Magazin der Gesellschaft naturforschender Freunde zu Berlin 1807 niedergelegt. Ganz neuerdings hat De Candolle die Cinchonen untersucht und die Zahl der Arten beschränkt, und dadurch wohl den Grund gelegt zu weitern erneuerten Untersuchungen über die Abstammung der Rinden, die sich eigentlich mit voller Gewissheit noch gar nicht angeben lässt.

Merkwürdig ist es hierbei, dass man bis auf den heutigen Tag keine einzige Cinchone, ja nicht einmal ein *Exostemma*, weder auf den Bergen von Silla de Caracas, noch auf den waldbewachsenen Bergen von Caripé des französischen Guajana gefunden hat. Dass man auch, bis jetzt wenigstens, gar nichts von den Gattungen *Cinchona* und *Exostemma* auf den Hochebenen Mexico's und in den östlichen Provinzen von Südamerika, nördlich vom Aequator, angetroffen hat, muss um so mehr auffallen, da doch *Exostemma* auf den Antillen gefunden ist. Die Cinchonen der Cordilleren rücken auf dem nördlichen Theile nicht weiter nach Osten, als bis zum 72^{0} W. L. von Paris, also bis zum Glimmerschiefergebirge der Sierra Nevada von Merida vor.

Ueber die Region, in welcher die Chinabäume vorkommen, ist nach Humboldt zu bemerken, dass, wenn von der Meeresfläche ab bis etwa 3000 Fuss hinauf die Region der Palmen und Pisanggewächse angenommen werden muss, in welcher auch viele schöne Lilien, Windenarten, Cactus, der Balsambaum und eine Menge anderer tropischer Pflanzen gedeihen, unmittelbar auf diese bis etwa zur Höhe von 4800 Fuss die Region der baumartigen Farrnkräuter folgt, welche zugleich die der Fieberrinden ist, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Cinchonen zum Theil bis zur Höhe von 9600 Fuss hinaufsteigen.

Digitized by Google

Die Cinchonaarten sind 700 Meilen lang, vom 20° S. B. bis zum 4° N. B., auf der Andeskette gruppenweise vertheilt. (Nach v. HUMBOLDT ist der eigentliche Name nicht *Andes*, sondern *Antis*, von *Anta*, was in der Quichoasprache Kupfer bedeutet.) Der ganze östliche Abfall dieser Ketten, südlich von Huanuco, ist ein zusammenhängender Chinawald. Von den hohen Gebirgsebenen von La Paz verbreitet sich das Chinagebüsch nördlich durch die peruanischen Provinzen Guailas und Huamalies bis Huancabamba und Loxa. Ein Arm dieses Gebüsches läuft gegen Osten durch die Provinz Jaen, wo die Uferhügel des Marañon mit Cinchonenstämmen bekränzt sind. Von den anmuthigen Thälern um Loxa an, dem Garten der andesischen Gebirge, erstreckt sich die Fieberrinde durch das Königreich Quito, Cuenca und Alausi. Der westliche Abhang des Chimborasso ist reichlich damit bedeckt, aber auf dem hohen Plateau von Riobamba und Quito, wie auf dem der Provinz Pasta bis Almaguer hin scheint dieses köstliche Product gänzlich zu fehlen. Nördlich von Almaguer, in der Provinz Popayan, findet man beide Abhänge der Andeskette auf einmal wieder mit Chinagebüschen geschmückt. Fast ununterbrochen verbreiten sie sich bis zu dem meernahen Gebirge von Santa Marta und Merida, in dem heisse Schwefelquellen unter ewigem Schnee hervorbrechen.

Die Gewinnung der Chinarinden ist mit weit grössern Schwierigkeiten verknüpft, als man sich in Europa vorzustellen pflegt. Schon der den Fieberrindenbäumen eigenthümliche Standort bietet des Unbequemen genug dar, denn es ist nicht allein die Höhe, bis zu welcher die Chinabäume vorkommen, was den Zugang zu den Cinchonen oft so sehr erschwert, sondern auch der auf der Andeskette nicht seltene Wechsel zwischen erhabenen ausgebreiteten Bergrücken und tiefen unermesslichen Schluchten, zwischen ewig belaubten Urwäldern, grünen Ebenen, Wüsten und Morästen. Hierzu kommt, dass während des grössten Theils des Jahres in jenen Gegenden Regenwetter herrscht, dass die Chinabäume nicht immer gesellig wachsen, sondern oft nur hin und wieder unter zahllosen andern Gewächsen zerstreut angetroffen und von den Indianern, von den Anhöhen gesehen, nur an den rosenfarbenen Gipfeln, welche in der Entfernung als Blüthenbüschel aus dem dunkeln Grün der Umgebung hervorragen, erkannt werden können.

Die Zeit, wann die Rinde, abgesehen von ihrer nöthigen Reife und Vollkommenheit, geschält werden muss, scheint, obgleich dabei trocknes Wetter erfordert wird, dennoch an keine bestimmten Monate gebunden zu sein. Um zu erkennen, ob die Rinde die gehörige Reife habe, werden mit einem Messer ein oder zwei Streifen von der Rinde abgelöst; wird der innere Theil der Rinde an der freien Luft röthlich, so ist dieses ein Zeichen der Reife, zeigt sich aber nach 3—4 Minuten diese Röthe nicht, so ist die Rinde noch nicht zeitig. Dieser Zeitpunkt muss abgewartet werden, denn eine unreife Rinde hat eine abgestorbene Farbe, einen weniger angenehmen Geruch und Geschmack, wird locker und leicht zerbrechlich.

Ist eine Stelle angetroffen worden, wo sich viele Chinabäume finden, so beginnen die Arbeiter damit, die nöthigen Hütten zu errichten, sowohl kleinere für sich selbst, als auch eine grössere, um darin die Rinden einstweilen aufbewahren und vor der Nässe schützen zu können. Dann hauen sie durch die Waldungen einen oft mehrere Meilen langen Weg, der bis zu der niedrigeren Gegend eines Pflanzortes oder einer Pächterwohnung führt, wohin die Rinde, sobald es der Regen erlaubt, zum Trocknen gebracht wird.

Sind diese Vorkehrungen beendigt, so werden entweder die Bäume umgehauen oder nicht, und im ersten Falle von den grössern Aesten und von den an ihnen sich hinaufschlingenden Pflanzen befreit. Nun wird der Baum ge-

Digitized by Google

wöhnlich einen oder zwei Tage liegen gelassen, indem, wenn er gleich geschält wird, die Rinde beim Trocknen Risse bekommt und abspringt; auf hohen und kalten Gebirgen muss aber das Schälen am folgenden Tage geschehen. Tritt Regenwetter ein, so wird das Schälen bis zum heitern Wetter verschoben; denn man muss sehr besorgt sein, dass die Rinde nicht nass wird, weil sie dann weniger leicht zusammenrollt, eine dunklere Farbe, einen übeln Geruch und einen sehr ekelhaften Geschmack erhält und leicht schimmelt. Das Schälen selbst geschieht auf folgende Weise. Der Chinarindenschäler (*Cascarillero*) hält den Stamm oder Ast mit der linken Hand fest, setzt dann mit der rechten Hand ein Messer quer in die Rinde bis an den Splint, hebt die Rinde etwas auf und zieht nun schnell einen so viel als möglich langen Streifen ab. Diese Streifen kommen sodann auf ausgebreitete Decken und Tücher, jedoch stets so, dass jeder frei liegt, damit die Luft von allen Seiten Zutritt habe, indem auf dem schnellen Trocknen das charakteristische Zusammenrollen beruht. Doch geht dieses Trocknen auf den Bergen selten so gut von statten, als in den Ebenen; auch stellen sich dort zu oft Gewitter ein. Die getrocknete Rinde kommt in Säcke und wird in die Magazine weiter geschafft, wo sie in Küsten und Surons (Zeronen) verpackt und als Handelswaare nach Europa gebracht wird. Die Verpackung darf jedoch nicht eher geschehen, als bis die Rinde völlig trocken ist.

Bei den Rinden überhaupt unterscheiden wir: die Oberhaut (*Epidermis*), die eigentliche Rinde (*Cortex*) und den Bast (*Liber*). Unter der Epidermis befindet sich die eigentliche Rinde, die oft nach dem Alter des Gewächses verschiedene Schichten bildet und aus einem gewöhnlich grünen Zellgewebe besteht. Unter der Rinde liegt der Bast, von einigen Autoren auch die Saftlage genannt. Dieser Bast zeigt sich im frischen Zustande als eine mehrentheils weissliche Schicht, die sich durch einen scheinbar fasrigen Bau und durch grosse Dehnbarkeit und Zähigkeit auszeichnet. Die scheinbaren Fasern sind übrigens nichts anders als Saftröhrchen, die theils parallel laufen, theils auseinander weichen und sich wieder zusammendrängen, in deren Zwischenräumen sich gedrängtes Zellgewebe der Rinde in horizontalen Fortsätzen befindet. Die Dehnbarkeit und Zähigkeit des Bastes ist die Ursache, dass sich dieser Theil bei einigen Bäumen, z. B. Linden und Ulmen, rinnenförmig ablösen lässt, welcher der im gemeinen Leben sogenannte Bast ist. Mit einer neuen Splintlage, welche sich im Frühjahre von dem Baste trennt, sich an die ältern Holzlagen anschliesst und den neuen Holzring bildet, erzeugt sich auch jährlich eine neue, aber ungleich dünnere Bastlage, die durch die zwischen Holz und Rinde durchströmenden Säfte von dem Splinte getrennt wird und die nun sich der Rinde anschliesst.

Bei den Chinarinden findet sich zwar auch die Oberhaut, aber nicht überall. Die Rinde einiger feinen und mittlern Röhren ist freilich oft noch ganz damit bedeckt, bei andern mittlern und manchen dicken Röhren ist sie hingegen nur noch auf einigen Stellen oder fleckweise vorhanden. Bei den sogenannten flachen Stücken fehlt sie zuweilen ganz. Die Rinde fehlt nur bei der sogenannten *China regia* ganz; bei allen andern Fieberrinden ist sie vorhanden, oder doch nur auf einzelnen Flecken abgesprungen oder abgerissen, bisweilen sogar, nämlich bei der faserigen *China flava*, absichtlich abgerieben oder abgeschält. Der Bast findet sich bei jeder China, welche mit der Rinde versehen ist, und fehlt nur da, wo diese fehlt, weil er sich mit ihr, nicht mit dem Splinte verbindet. Er erscheint äusserst selten als eine eigene kenntliche Schicht, sondern ist gewöhnlich mit der Unterfläche der Rinde so verwachsen, dass man ihn nur hin und wieder bei einem scharfen schrägen Abschnitte von der Rinde an seinem mehrentheils weissgelben Fasergewebe erkennen kann, am deutlichsten noch bei einigen Stücken *China Huamalies*.

Digitized by Google

Diese drei Theile, nämlich Oberhaut, Rinde und Bast, zusammen bezeichnet v. BERGEN mit dem Namen Borke, welcher bei den Chinarinden noch der Splint anhängt, und dieser ist bei den meisten Fieberrinden der wesentlichste Theil, indem seine Dicke jene der aus Oberhaut, Rinde und Bast bestehenden Borke oft um 3, 4 bis 5mal, ja nicht selten um noch mehr, übertrifft; eine Sorte, die unbedeckte *China regia*, besteht sogar aus nichts als aus Splint.

Von den übrigen Bedingungen des Vorkommens, von den Unterschieden, welche durch Standort, Alter, Zeit der Schälung u. s. w. verursacht werden, wissen wir bis jetzt eigentlich noch gar nichts.

Nach langer und sorgfältiger Prüfung aller der Chinarinden, die man entweder durch ihre Benennungen unterscheidet, oder von denen man glaubt, dass sie von botanisch verschiedenen Bäumen abstammen, hat v. BERGEN nicht mehr als acht gefunden, welche sich so sehr auszeichneten, dass sie die nöthigen Merkmale zur Constituirung eigenthümlicher Arten darboten. BATKA (Ph. Centr.-Bl. 1831. S. 12) bemerkt jedoch mit Recht, dass die Farbe der Rinde nicht Eigenthum der Species sei, sondern dass sie vom Boden, Klima und von den Theilen des Baumes abhänge, von welchen die Rinde genommen worden, und dass die Rinde verschiedenartig gefärbt erscheine, je nachdem sie von den Zweigen, Aesten, dem Stamme oder der Wurzel genommen worden. BATKA nimmt folgende 7 deutlich unterscheidbare im Handel vorkommende Chinasorten an: 1) *China Loxa* (von *Cinchona Condaminea* HUMB.). 2) *Ch. Guanocco nigra* (*Pseudo-Loxa* BERGEN). 3) *Ch. Guanocco grisea* (*Lima*). 4) *Ch. Huamalis verrucosa.* 5) *Ch. rubra.* 6) *Ch. Calisaya, regia flava.* 7) *Ch. Chartagena flava.* (Ueber die verschiedenen Gattungen und Arten von Bäumen, deren Rinden unter dem Namen China gegeben und verwechselt werden, vergl. DE CANDOLLE's und CHARPENTIER's Bemerkungen in BUCHN. Repert. XXXIII. 1829. S. 55 und 80; sowie DIERBACH's Untersuchungen in GEIGER's Magazin XXX. 1830. S. 42.) Alle Bemühungen aber, die im Handel vorkommenden Sorten von Chinarinden auf die bis jetzt nur mangelhaft bekannten Cinchona-Arten zurückzuführen, werden um so mehr erfolglos bleiben müssen, als wir der auf überzeugende Gründe gestützten Annahme von KLOTZSCH, dass mehrere Chinarinden nicht von einer, sondern von mehreren Cinchona-Arten abzuleiten sind, beistimmen werden.

Die Pharmakopöe hat jetzt nur die braune Chinarinde und die Königschinarinde aufgenommen; wir werden aber noch die rothe Chinarinde anschliessen, und unter diese 3 Hauptabtheilungen die von v. BERGEN unterschiedenen Sorten zu bringen versuchen.

Eine vorzüglich auf die chemischen Bestandtheile der Chinarinden versuchte Anordnung derselben findet sich in GEIGER's Magazin. 1826. September. S. 213.

LINNÉ kannte nur zwei Arten seiner Gattung *Cinchona*, nämlich *C. officinalis*, in welcher er zwei verschiedene Pflanzen zusammengeworfen hatte, und *C. caribaea*, welche letztere sich durch die weit aus der Krone hervorragenden Staubfäden und die verdickte ungetheilte Narbe von allen wahre China liefernden Bäumen unterscheidet und unter dem Namen *Exostemma* den Typus einer eigenen Gattung bildet. Durch neuere Entdeckungen sind beide Gattungen so reich an Arten geworden, dass v. BERGEN 27 *Cinchona*- und 17 *Exostemma*-Arten beschreibt. DE CANDOLLE bei seiner Revision der Rubiaceen für den *Prodromus* beschränkt die Zahl der Arten von *Cinchona* auf 16 sicher bekannte Species, indem er theils mehrere bisherige Cinchonaarten in andere Gattungen verweiset, theils auch mehrere als Arten angegebene Formen nur als Varietäten ansieht. Auch KLOTZSCH (Heft II. 14.) hat nur 16 Arten unterschieden. Uns interessiren hier nur einige Cinchonaarten, deren kurze Charakteristik wir nun folgen lassen.

Digitized by Google

Die Cinchonen bilden eine sehr ausgezeichnete Abtheilung der Familie der Rubiaceen, stehen im Linné'schen Sexualsysteme in der *Pentandria Monogynia* und sind mehr oder weniger hohe Bäume, mit mehr oder minder bitterer Rinde, haben ganzrandige und immergrüne gegenüberstehende Blätter und schöne weisse oder rothe Blumen, die in Doldentrauben oder Rispen stehen. Der Kelch ist bleibend, fünfzähnig, die Blumenkrone trichter- oder tellerförmig, mit ausgebreitetem 5spaltigen Saume; 5 Staubfäden sitzen im Blumenrohre; der Griffel trägt 2 Narben. Die Frucht ist eine zweifächrige, von unten nach oben aufspringende Kapsel, die Scheidewände sind aus den einwärts gebogenen Rändern der Klappen gebildet, welche sich bei der Reife trennen. Die Samen sind zahlreich, häutig gerandet, flach und liegen dachziegelförmig über einander.

1) *Cinchona Condaminea* Humb. et Bonpl.

Synon. officinalis L. sp. pl.

Abbild. Humb. et Bonpl. pl. aequin. 1. Tab. 10. — H. VII. 37. — Pl. med. 260. G. u. v. Schl. 208.

Der Condamine'sche Fieberrindenbaum wächst auf den Andesgebirgen bei Loxa, in Uritusinga, Caxanuma, del Montje, bei Huancabamba und Ayavaca, in einer Höhe von 4500 bis 7200 Fuss über dem Meeresspiegel. Der aufrechte Stamm wird über 18 Fuss hoch und ungefähr 1 Fuss dick; aus jedem Einschnitte in den Stamm quillt ein gelber, zusammenziehender Saft. Die kreuzweise gegenständigen Aeste bilden eine schöne Krone, die alten sind rund, die jüngern fast viereckig, glatt. Die kurzgestielten Blätter länglich-lanzettförmig, spitz oder stumpflich, ganz glatt, in den Winkeln der Nerven mit kleinen vertieften und behaarten Drüsen (*scrobiculi*). Die ältern Blätter etwa 4 Zoll lang, 2 Zoll breit. Die Afterblättchen anliegend und spitz. Die rosenrothen Blumen in dreitheilig ästigen Rispen. Die Blumenkrone präsentirtellerförmig, 6mal länger als der Kelch, seidenartig behaart. Die Kapsel oval-länglich, gerippt, um das Doppelte länger als breit. Je älter der Baum wird, desto schmäler sollen die Blätter werden, variiren überhaupt bei allen Cinchonen so sehr, dass man beim Aufsuchen der Bäume sich auf dieses Kennzeichen allein nicht verlassen kann.

Dieser Baum ist Jahrhunderte lang von den Chinaschälern auf das Unbedachtsamste verfolgt und dadurch, wie Humboldt berichtet, so selten geworden, dass man selbst in den berufenen Chinawäldern von Caxanuma und Uritusinga während einer Tagereise oft nur wenige Stämme sieht. Jetzt (1807) werden auf Befehl der Regierung nur wenige Bäume dieser Species (vielleicht kaum 900) jährlich gefällt, während man vor 1779 oft 25,000 in einem Jahre zerstörte.

2) *Cinchona scrobiculata* Humb. et Bonpl.

Abbild. Humb. et Bonpl. pl. aequin. I. Tab. 47. — Pl. med. Suppl. I. G. u. v. Schl. 240.

Dieser Baum wächst in den peruanischen Anden um Jaen de Bracomoros, in einer Höhe von 3000 Fuss, wo er nach Humboldt unermessliche Wälder bildet. Der Stamm wird über 30 Fuss hoch, mit brauner, rissiger Rinde, welche von allen die gemeinste, aber auch die geschätzteste ist, und mit welcher ein grosser Handel getrieben wird. Man nennt sie *Cascarilla fina*. Die Blätter dieses Baumes sind eiförmig-länglich, an beiden Enden zugespitzt, in den Winkeln der Nerven mit Drüschen wie die vorige Art. Die Afterblättchen eiförmig, stumpf, hinfällig. Die Kapsel eiförmig-länglich, um das Dreifache länger als breit.

Cinchona purpurea Ruiz et Pavon (Abbild. Klotzsch, Heft II. Taf. 14.) ist dieser Art so nahe verwandt, dass sie von Kunth und Lambert mit derselben vereinigt wird. Sie ist verschieden durch die Form der Blätter, den Mangel der Drüschen (*scrobiculi*), durch der Länge nach gestreifte Kapseln, die um das Vierfache länger sind als breit.

Digitized by Google

3) *Cinchona lancifolia* MUTIS.

Abbild. H. VII. 38. — Pl. med. 264.

Diese Art, die nächst der *C. Condaminea* nach HUMBOLDT die fieberheilendste sein soll, wächst in den Anden von Bogota, Neu-Granada und Peru in einer Höhe von 4200—9000 Fuss, bei einer mittlern Temperatur von + 13° R.; liebt überhaupt ein rauhes Klima, die kalten Gebirgswälder. Man nennt sie *Quina Naranjanda, Quinquina orangé.*

Diese Art scheint sehr zu variiren; DE CANDOLLE vereinigt drei Arten von RUIZ und PAVON als Varietäten unter der *C. lancifolia*, nämlich: α) die *C. nitida* RUIZ und PAVON (Pl. peruv. II. 194.), deren Rinde in Huanuco und Huamalies nach der Flora peruv. als vorzügliche China verkauft wurde; β) die *C. lanceolata* RUIZ et PAVON und γ) die *C. angustifolia* RUIZ.

Unser Baum erreicht eine Höhe von 30 Fuss; die sehr bittere Rinde ist aussen braun, innen dunkelgelb. Die Blätter sind länglich-lanzettförmig oder schmaler und mehr ei-linienförmig (*C. angustifolia* G. u. v. SCHL. 209.), oder auch verkehrt eiförmig oder mehr länglich (*C. nitida*), glatt, am Rande flach oder zurückgekrümmt. Blass purpurrothe Blumen mit kleinen Blumenkronen, mit zottigen Abschnitten, stehen in weit ausgebreiteten doldentraubigen Rispen. Die Kapseln länglich, fast glatt, 5mal so lang als breit.

4) *Cinchona pubescens* VAHL.

Synon. C. officinalis L. Syst. Nat. Ed. XII.

C. cordifolia MUTIS.

Abbild. G. u. v. SCHL. 212.

Auch hier vereinigt DE CANDOLLE mehrere Arten der Autoren, die sich fast nur nach der sehr variirenden Gestalt der Blätter und durch andere wohl nur vom Standorte abhängige Kennzeichen unterscheiden. Die Kapseln sind 3mal länger als breit.

α) *cordata* (*C. cordifolia* MUTIS. HAYNE VII. 40.), In den Wäldern von Neu-Granada, in einer Höhe von 5400 bis 8700 Fuss. Ein Baum von 12—24 Fuss Höhe. Die Blätter sind rundlich-eiförmig, spitz, an der Basis herzförmig (selten) oder verschmälert, oben glatt und glänzend, unten etwas behaart. In Bogota nennt man die Rinde *Quina amarilla.*

β) *ovata* (*C. ovata* RUIZ et PAVON. Pl. med. 262. G. u. v. SCHL. 211.) Ein Baum von über 30 Fuss Höhe, in den wärmern Regionen der Anden bei Pozuzo und Panao. Die Rinde aussen aschgrau-gelblich, nicht sehr dicht, leicht, innen dunkelgelb, sehr bitter und säuerlich unangenehm. Die Blätter eiförmig, unten filzig, mit röthlichen Adern gezeichnet. Die Rinde ist die *Cascarillo pallido* RUIZ (*Quinol.*).

γ) *hirsuta* (*C. hirsuta* RUIZ et PAV. Fl. peruv. II. Tab. 192.). Ein kleiner strauchartiger Baum von 10 Fuss Höhe, der in den hohen und kalten Gegenden der Andes bei Pillao und Acomajo wächst. Die Rinde schwärzlich aus braun und grau gemischt, innen dunkelgelb, sehr bitter. Die jüngern Zweige rostfarbig behaart. Die Blätter eiförmig, seltner länglich, stumpf, unten weichhaarig. Kelch purpurroth mit langen spitzen Zähnen. Krone 6mal länger als der Kelch, der Saum stark behaart. Kapsel länglich mit 10 vertieften Streifen. Die Rinde wird nach RUIZ *Cascarillo fino delgado* genannt.

5) *Cinchona magnifolia* RUIZ et PAVON.

Synon. C. oblongifolia MUTIS.

HAYNE VII. 41. G. u. v. SCHL. 213.

Ein hoher Baum von gegen 40 Fuss, der in den peruanischen Anden in der Höhe von 4800—7800 Fuss, bei Chinchao, Cuchero u. s. w., ferner bei Mariquita in Neu-Granada wächst. Die Blätter sind breit eiförmig, etwas zu-

Digitized by Google

gespitzt, glatt; die Afterblätter eiförmig, spitz; die Blumen weiss und wohlriechend; die Kapseln länglich rundlich, 7mal so lang als breit. Wird im Vaterlande *Quina roxa, Flor de Azahar* genannt.

Ueber diesen Baum scheinen die Autoren noch nicht einig zu sein. Die beiden hier als Synonyme (nach DE CANDOLLE) angeführten Arten werden von Andern für verschieden gehalten. NEES v. ESENBECK leitet von der eigentlichen *C. oblongifolia* die rothe Chinarinde ab, unter welcher auch Stücke von der Rinde der *C. magnifolia Flor. peruv.* vorkommen mögen, und hält es für möglich, dass die neuerdings als *China rubiginosa* von v. BERGEN beschriebene Sorte (welche nache LEVERKÖN mit der *China Cusco* identisch sein soll) von der *Cinch. magnifolia* der *Flor. peruv.* abzuleiten wäre. (NEES und EBERMAIER Handbuch II. S. 848 ff.)

6) *Cinchona ovalifolia* MUTIS.

Synon. C. macrocarpa VAHL.

Abbild. VAHL. Act. HAVN. I. Tab. 3. HAYNE VII. 42.

Einheimisch in Santa-Fé von 4200—8400 Fuss Höhe über der Meeresfläche. Die jüngern Aeste zottig-filzig. Blätter elliptisch oder länglich, oben glatt, unten an den Nerven weichhaarig. Die Kelche glockenförmig, mit kleinen spitzen Zähnchen schwach behaart; der Saum der Blumenkrone von der Länge des Tubus. Kapsel walzenförmig, um das Doppelte länger als breit. Die Rinde ist braungrau, innen gelblich, wenig bitter, gewöhnlich *Quinquina blanc* genannt,

7) *Cinchona glandulifera* RUIZ et PAVON.

Synon. C. Mutisii LAMB.

Abbild. Flor. peruv. III. Tab. 224.

Einheimisch auf den peruanischen Anden, wo sie *Cascarilla negrilla* genannt wird. Strauchartiger, etwa 12 Fuss hoher Baum, mit hellgrauer oder schwarzgefleckter Rinde. Blätter ei-lanzettförmig, am Rande wollig, oben ganz glatt und mit einer Drüse am Ursprunge der Nerven, unten etwas zottig-filzig. Afterblätter verlängert, spitz, behaart und hinfällig. Die Blumenkrone 3mal länger als der Kelch. Kapsel länglich, 3mal so lang als breit.

Cortex Chinae fuscus seu officinalis. *Braune oder officinelle Chinarinde.*

(China fusca. Cortex Peruvianus. *Braune China. Peruvianische Rinde.*)

[Cinchona glandulifera RUIZ et PAVON nach POEPPIG, Cinch. scrobiculata HUMB. et BONPL. Cinchona micrantha RUIZ et PAVON nach ENDLICHER. Rubiaceae.

Eine Rinde in auf beiden Seiten zusammengerollten Stücken, von der Dicke eines Gänsekiels bis zu der eines kleinen Fingers, ungefähr eine halbe Linie dick, die Oberfläche braungrau, hin und wieder weiss wie mit Staub oder Kleien bedeckt, runzlich, mit häufigen nicht tiefen Querrissen, die äusserste Schicht sehr dünn, die folgende dunkelbraun, fast schwarz, dicht, mit gleichförmigem, etwas glänzendem Bruche, die dritte und innerste gelbbraun, faserig, mit feinen dichten Fasern. Die sogenannten Rinden von Loxa und von Guanuco oder Huanuco müssen vorgezogen werden. Von schlechterer Beschaffenheit sind die Rinden,

Digitized by Google

die gar keine Querrisse haben, bei denen die zweite Schicht braun und nicht fast schwarz, und die dritte Schicht blass ist, dann die dickeren Rinden, wo die Oberfläche nicht wie mit Kleien oder Staub bedeckt erscheint, sondern gar zu mit Lichenen besetzt ist.

Sie wird aus dem südlichen Amerika zu uns gebracht.

Als braune Chinarinden kommen im Handel vor:

1) *China Guanuco* oder *Huanuco*, die *Quinquina gris* der Franzosen, graue China.

Diese China wurde in Spanien zuerst im Jahre 1799 bekannt, in welchem Jahre 180 Kisten nach Santander kamen. Ruiz erhielt den Auftrag, diese Sendung zu untersuchen, und fand in den Kisten eine dicke Rinde vermischt mit den Rinden der *C. nitida* und *lanceolata*, und noch einer andern von Tafalla, als ähnlich der *Calisaya*, benannten Art. Die folgenden Sendungen waren von schlechterer Qualität und mehr mit andern Rinden vermischt. Es giebt aber auch im Handel eine ganz nutzlose Huanucorinde. Die ächte Huanuco kommt meistens in Kisten von circa 150 Pfund netto; wir haben sie jedoch in neuern Zeiten über England auch in Seronen von 80—100 Pfund erhalten, welche jedoch, wenn gleich ächt und frisch, auffallend leichter ist, auch weniger Alkaloid enthält als die alte Waare.

Hayne leitet diese Rinde von den Aesten der *C. cordifolia* her; Virey und Fée halten die Abstammung von *C. glandulifera* für wahrscheinlicher, zu welcher letztern Meinung sich auch Gösel bekennt, welcher mit Recht v. Bergen's Einwand, dass *C. glandulifera* nur ein 10—12 Fuss hoher Baum oder Strauch sei, von welcher so dicke Röhren, wie die der Huanucochina nicht herkommen könnten, für unzulänglich hält, da die Huanucorinde nie in breiten und flachen Stücken, sondern nur in Röhren vorkommt, die sehr gut von einem 12 Fuss hohen Baume genommen sein können; da ferner die sehr mit Flechten bedeckte Oberfläche für einen niedrigen, mehr strauchartigen Wuchs spricht. Wegen der grossen Aehnlichkeit der Huanucorinde mit der Loxachina des Handels ist Nees v. Esenbeck mehr geneigt, die erstere von den jüngern Bäumen der *C. scrobiculata* und *C. purpurea* abzuleiten. Die Bäume, von welchen man die Huanuco- und Huamaliessorte erhält, müssen übrigens nahe und unter einander vermischt wachsen, denn v. Bergen fand eine Huanucorinde, um welche eine Huamalies gerollt war, welche Zusammenrollung nur stattgefunden haben konnte, als beide noch frisch waren, denn sie waren so ineinander und zusammengetrocknet, dass ohne Zerstörung derselben keine Trennung möglich war. Nach den Mittheilungen eines sehr erfahrenen cadizer Kaufmanns an v. Bergen kommt die Huanuco aus zwei Provinzen, Huanuco und Huamalies, und daher rührt auch wahrscheinlich die in Spanien nicht seltene Verwechselung beider Namen. De Candolle (Pharm. Centr.-Bl. 1834. S. 764) leitet die graue China bester Qualität von *C. Condaminea* ab. Reichel endlich fand die von Pöppig mitgebrachte *Cascarilla provinciana negrilla*, von *C. glandulifera* R. et P. *varietas*, genau mit den feineren Sorten der Huanucorinde übereinstimmend. (Pharm. Centr.-Bl. 1835, S. 742.)

Die Huanuco bildet feine, mittlere, und sowohl ganze als der Länge nach zerbrochene dicke Röhren von 2 Linien bis 1—1¼ Zoll Durchmesser, 3—5 Zoll lang, 3—5 Linien dick. An dem Rande der meisten ganzen zusammengerollten Röhren bemerkt man deutlich einen scharfen schrägen Messerschnitt, welcher wahrscheinlich gemacht wurde, um die Rinde etwas zu lösen und sie nachher

Digitized by Google

leichter abreissen zu können; bei andern Sorten kommen die Spuren solcher schrägen Messerschnitte nur selten vor. Eigentlich flache Stücke finden sich unter der Huanuco nicht, wohl aber der Länge nach zerbrochene Mittel- und dicke Röhren. Gewöhnlich sind bei dieser Sorte Oberhaut, Rinde, Bast und Splint vorhanden, doch fehlen auch, bisweilen die Oberhaut allein, weit seltener die Borke. Diese ist im Verhältnisse zum Splinte ziemlich dünn, sie beträgt bei feinen Mittelrröhren $^1/_5$ oder $^1/_6$, bei dicken Röhren $^1/_3$ oder $^1/_4$ der ganzen Dicke.

Die Oberfläche der feinen und Mittelröhren ist gewöhnlich mit zarten, der Länge nach laufenden Runzeln und mit fast flachrandigen, oft sehr feinen Querrissen versehen. Diese Querrisse laufen aber nie ganz um die Röhre, sondern nur auf $^1/_4$ oder $^1/_2$ des Umfangs, auch stehen sie sehr unregelmässig bald hier, bald dort übereinander; selten kommen feine Röhren vor, die gar keine Querrisse haben. Die dicken Röhren haben sowohl Längsrunzeln als Querrisse, ausser diesen aber auch häufig so starke Längsfurchen, dass die Form der Röhren dadurch etwas eckig wird.

Diese Längsfurchen sind oft so tief, dass sie die Borke ganz theilen, sie lassen zuweilen sogar auf dem Splinte Eindrücke nach. Ueberhaupt sind bei der Huanuco die starken Längsfurchen ein charakteristisches Kennzeichen, weil sie den häufig vorkommenden dicken Röhren fast nie fehlen, dahingegen Querrisse oft sparsam genug vorkommen, oft ganz mangeln.

Die Farbe der Oberhaut ist milchweiss oder grau, mit einzelnen schwärzlichen oder aschgrauen Flecken von verschiedenen, dicht aufliegenden Flechten. Da wo die Oberhaut fehlt, ist die Borke bei feinen und Mittelröhren meistens rehgrau, bei dicken Röhren mehr oder weniger dunkel zimmtbraun. Die Unterfläche ist bei feinen und Mittelröhren oft ziemlich eben, häufig jedoch auch, besonders bei den Mittelröhren, uneben, grobfaserig oder splittrig. Die dicken Röhren sind mit wenigen Ausnahmen auf der Unterfläche ganz uneben und entweder sehr grobfaserig oder splittrig; bisweilen auch noch ansitzende Holzsplitter von gelblichweisser Farbe. Die Farbe der Unterfläche ist im Allgemeinen mehr rostbraun als zimmtbraun, bisweilen ins Röthliche übergehend.

Der Längenbruch ist bei der Huanuco selten eben, ohne gerade splittrig zu sein; im Querbruche ist die Borke beinahe eben, der Splint hingegen theils faserig, theils splittrig. Jeder Bruch, deutlicher aber ein scharfer Querschnitt, zeigt, dass die Huanuco oft ziemlich viel Harz enthält.

Der Geruch der Huanuco ist thonartig, etwas süsslich, welcher Geruch dieser Rinde eigenthümlich ist. Der Geschmack ist anfangs säuerlich, zusammenziehend, etwas gewürzhaft, dann bitter und reizend, lange anhaltend.

Das Pulver ist gesättigt zimmtbraun.

Flechten kommen im Ganzen nicht viel vor, doch ist die Zahl der Arten grösser, als man bei einer so wenig von ihnen bedeckten Rinde erwarten sollte.

Es sind gewöhnlich folgende: *Glyphis tricosa; Graphis duplicata; Porina granulata; Pyrenula discolor, mastoidea* und *Pupula; Lecanora punicea; Parmelia melanoleuca; Sticta aurata* und *Usnea Florida* δ *Cinchonae.*

2) *China Huamalies.* Braune China.

Die Huamalieschina ist sehr wahrscheinlich entweder gleichzeitig mit der Huanuco am Ende des vorigen, oder doch nur wenig später zu Anfang des jetzigen Jahrhunderts in den Handel gekommen, woher sie auch noch jetzt in Spanien mit der Huanuco hinsichts der Namen verwechselt wird.

Die Abstammung der Huamalies ist nicht mit völliger Gewissheit anzugeben; v. MARTIUS (Annal. d. Pharm. 1836. XIX. S. 127) leitet sie von *Cinch. purpurea*

Digitized by Google

Ruiz et Pav. ab. Auch Reichel erklärt die von Pöppig als *Cascarilla boba colorada* gesammelte Rinde dieses Baumes für die Huamalies des Handels.

Auch diese Sorte bildet feine, mittlere und dicke Röhren von 3 Linien bis 1½ Zoll Durchmesser. Die Dicke der Rinde ist ½—4 Linien, ihre Länge 5 bis 16 Zoll. Röhren von 10—13 Zoll Länge kommen häufig vor. Die dicken Röhren sind bisweilen der Länge nach zerbrochen und bilden dann beinahe flache Stücke.

Gewöhnlich sind bei der Huamalies Oberhaut, Rinde, Bast und Splint vorhanden; einzelne Stücke finden sich indessen auch, wo die Oberhaut oder die ganze Borke stellenweise fehlen. Man trifft wohl auch dicke Röhren an, die allein aus Borke bestehen. Bei dieser China ist oft der Bast sehr kenntlich, so dass er sich nach dem Einweichen der Rinde als ein faseriges, zähes Gewebe von der eigentlichen Rinde trennen lässt. Bei keiner andern Sorte kommt der Bast von solcher Stärke vor. Die zerbrechliche, auffallend weiche, mehr schwammige als korkartige Borke hat oft nur eine geringe Dicke, nämlich bei feinen und Mittelröhren kaum ⅙, bei dicken Röhren ¼ oder ⅛ der Dicke des Splints.

Die feinen und Mittelröhren sind grösstentheils der Länge nach wellenförmig gerunzelt, doch kommen auch solche vor, die beinahe glatt und nur hin und wieder mit Warzen besetzt sind. Diese Warzen finden sich nicht auf allen feinen Röhren, hingegen an den mittleren und dicken Röhren so häufig, dass sie die wellenförmigen Runzeln stellenweise, ja bisweilen die ganze Fläche völlig bedecken. Diese bald rundlichen, bald länglichen Warzen gehen grösstentheils auf den Splint, und die Stellen, wo sie gesessen haben, sind dann als ungleiche Vertiefungen leicht zu erkennen. Die Oberfläche des Splints sieht daher, wenn man die Borke ganz ablöst, immer sehr uneben aus. Querrisse finden sich bei der Huamalies nur sehr selten, und auch dann fast nur auf dicken Röhren.

Die Farbe der feinen und Mittelröhren erscheint, wenn die Oberhaut durch die Warzen nicht zerstört wurde, rehgrau, ins Rostbraune übergehend, bei den dicken Röhren zwischen kastanienbraun und leberbraun. Die Stellen, wo die Warzen oder die Oberhaut abgerieben sind, haben eine oft ziemlich gesättigte Ocherfarbe. Die nur sehr zartfaserig gestreifte Unterfläche ist ziemlich eben, hin und wieder sogar fast glatt, bei einzelnen Röhren jedoch auch etwas splittrig. Ist der Splint nicht vorhanden, so ist der Bast sehr faserig. Die Farbe der Unterfläche ist mehr oder weniger gesättigt rostbraun, zuweilen mit etwas Roth verbunden; zuweilen hat sie auch ein schmuzig zimmtbraunes Ansehen. Ist aber die Unterfläche faserig oder splittrig, so hat sie fast immer eine kräftig ochergelbe Farbe.

Bei dem Längenbruche, der bald eben, bald uneben, bald splittrig ist, noch mehr aber bei einem scharfen Schnitte, erkennt man die verhältnissmässig geringe Dicke der Rinde und die starken Eindrücke der Warzen auf dem Splinte. Der Querbruch ist bei feinen Röhren oft eben, oft aber auch, so weit es den Splint betrifft, etwas faserig. Dass der Splint nach der Oberfläche hin ein eigenes Harz enthält, zeigt ein scharfer Querschnitt, wo dieses Harz gewöhnlich als ein schwacher, dunkler als der übrige Theil gefärbter Ring erscheint.

Der Geruch der Rinde ist schwach chinaartig, angenehm; der Geschmack vorübergehend gewürzhaft, dann etwas bitter, wenig zusammenziehend, nicht reizend. Das Pulver hat eine gesättigte Zimmtfarbe.

Auf der Huamalies kommen folgende Flechten vor: *Opegrapha enteroleuca*; *Graphis duplicata*; *Verrucaria phaea*; *Porina papillata*, *Pyrenula discolor*, *ma-*

Digitized by Google

stoidea und *verrucarioides; Lecanora punicea; Parmelia melanoleuca* und *Usnea florida* δ *Cinchonae.*

Die Huamalies kommt nur in Kisten von verschiedener Grösse, nie in Seronen zu uns. Diese Kisten enthalten, wenn sie aus dem Lande selbst kommen, immer unausgesuchte oder die sogenannte naturelle Waare. Deren findet man indessen wenig, weil sie gewöhnlich nach der Feinheit ihrer Röhren sortirt wird. Die Kisten mit natureller Huamalies enthalten gewöhnlich 118 bis 125 Pfund netto, die sortirten 135 bis 150 Pfund.

3) *China Loxa.* Kronchina. *Quina de Loxa; Q. de Loxa Corona; Q. fina de Uritusinga.*

Seitdem HUMBOLDT die Identität seiner *Cinchona Condaminea* (G. u. v. SCHL. 208) mit der von LA CONDAMINE beschriebenen Species erwiesen hatte, wurde diese von den meisten Schriftstellern als die Mutterpflanze der Kronchina oder *Cascarilla fina de Uritusinga* angenommen. Auch HAYNE trat dieser Meinung bei, machte aber einen Unterschied zwischen der eigentlichen *Uritusinga* und der *China Loxa* des Handels. Jene verblieb der *C. Condaminea*, die Loxachina leitete er dagegen von *C. scrobiculata* HUMB. ab, weil es nicht möglich sei, dass die im Handel vorkommende Masse von Kronchina von einem Baume abstammen könne, welchen HUMBOLDT als so sparsam vorkommend geschildert hat. VON BERGEN ist aber der Meinung, dass nicht nur die sogenannte *Uritusinga*, sondern auch ein grosser Theil der im Handel als Kronchina oder *China Loxa* vorkommenden Fieberrinde von der *C. Condaminea* HUMB. abstamme, denn früher seien nur die feinsten Röhren für den spanischen Hof bestimmt, die bei weitem grössere Menge in mittlern und dicken Röhren aber in den Handel gebracht worden; jetzt dagegen könne man wohl annehmen, dass seit den Jahren von 1779 an, wo diese Chinabäume in so grosser Menge, nämlich oft in einem Jahre 25,000, umgehauen wurden, aus den Wurzeln derselben eine Menge ertragsfähiger Bäume wieder erwachsen sein können. Doch sei hier nur von einem grossen Theile der Loxachina die Rede, und es wird nicht in Abrede gestellt, dass unserer jetzigen Sorte auch Rinden von andern ihr verwandten Species beigemischt sein können.

GÖBEL tritt ganz neuerdings wieder der HAYNE'schen Meinung bei und unterstützt dieselbe mit gewichtigen Gründen. Die ächte Loxachina soll schon zu LA CONDAMINE'S Zeit sehr selten gewesen sein, was auch von HUMBOLDT bestätigt worden ist; HAYNE'S Beschreibung der Rinde von *C. Condaminea* passe nicht auf die jetzige Loxarinde des Handels, während diese ganz mit den Rinden von *C. scrobiculata* übereinstimme, von welcher letzteren Cinchonaart es unermessliche Wälder giebt, so dass sich die grosse Menge dieser Rinde im Handel sehr gut erklären lässt. Wir stimmen daher auch der Meinung bei, dass die ächte Loxachina von *C. Condaminea*, die jetzige Loxarinde des Handels von der *C. scrobiculata* abgeleitet werden müsse. v. MARTIUS leitet die Loxachina ohne Unterschied von *C. Condaminea* und *scrobiculata* ab. Nach REICHEL ist die von PÖPPIG mitgebrachte *Cascarilla negrilla*, von *C. glandulifera* R. et P., den feinsten Loxarinden gleich zu achten.

Die Loxachina war, wenn nicht die erste, doch eine der ersten Fieberrinden, die man nach Europa brachte, denn ihr Name kommt schon bei LA CONDAMINE als *Cascara de Loxa* vor. Eben so wahrscheinlich ist es auch, dass ein Theil der seit LA CONDAMINE'S Zeiten in den Handel gekommenen Fieberrinden nichts anderes als Loxachina gewesen ist, und sie war in den letzten Decennien des vorigen Jahrhunderts die geschätzteste von allen zu der Zeit existirenden feinröhrigen Sorten. Auch unter den directen Zufuhren von China, welche seit 1804 in Hamburg ankamen, war die Loxachina, weil sie sich eine ge-

Digitized by Google

raume Zeit hindurch von allen Sorten am sparsamsten fand, immer sehr geschätzt. Erst in der neuesten Zeit ist sie wieder öfter, endlich aber so häufig vorgekommen, dass nun fast alle nach Europa kommenden Zufuhren aus dieser Sorte bestanden.

Die ächte Loxachina erscheint in Stücken von ½—1 Linie Dicke, leicht zerbrechlich, theils zusammengerollt, theils eingerollt, von 1/6 — ⅛ Zoll Querdurchmesser; die äussere Fläche längsrunzlig, mit mehr oder weniger zerstreuten Querrissen, mit zerstreuten warzenartigen Höckern besetzt, von ungleich brauner Farbe, bald ins Schwärzliche, bald ins Gelbliche fallend, von der Oberhaut bald steingrau, bald aschgrau zerrissen bedeckt. Die innere Fläche rostfarbig-zimmtbraun. Geschmack zusammenziehend, nur wenig bitter.

Die jetzige Loxachina des Handels unterscheidet sich durch die äussere Fläche, welche stets ohne warzenartige Höcker erscheint und ziemlich naheliegende, meist ringsumlaufende, feine Querrisschen zeigt; ferner fällt die Farbe immer ins Schwarze und der Geschmack ist mehr zusammenziehend. Sie kommt in Röhren von allen Durchmessern vor, von wenigen Linien bis zu 1¼ Zoll. Die Stärke beträgt ¼ bis 1½ Linien, die Länge 10 bis 24 Zoll. Flache Stücke und solche, denen die Borke ganz fehlt, kommen gar nicht vor. Von den Schichten: Oberhaut, Rinde, Bast und Splint, fehlt nur hin und wieder stellenweise, selten ganz, die Oberhaut, die übrigen sind immer vorhanden. Die Borke nimmt bei feinen und Mittelröhren ⅓ — ½, bei dicken Röhren oft aber kaum ⅛ oder 1/6 der ganzen Dicke ein. Auf der Oberfläche der feinen Mittelröhren finden sich viele, oft nur 1—1½ Linien von einander entfernte Querrisse, welche gewöhnlich die Borke in lauter Ringe theilen, deren Ränder etwas erhöht sind.

Die Farbe der Rinde ist sehr verschieden. Die feinen, mit der Oberhaut und Querrissen versehenen Röhren schiefergrau, aschgrau oder rehgrau. Die schiefergraue Farbe ist im Ganzen die vorherrschende; einzelne milchweisse, graue oder schwärzliche Flecken rühren meistens von fest aufliegenden Lichenen her. Die mittlern und dicken Röhren weichen in der Farbe noch mehr von einander ab, denn es kommen nicht nur schiefergraue, aschgraue und rehgraue, sondern auch schwarzgraue und solche vor, welche hin und wieder in das Leberbraune fallen. Die Unterfläche der Loxa ist bei allen Dimensionen sehr eben und kann, ungeachtet der sie bezeichnenden zarten, unregelmässigen Längsfasern, in der Regel glatt genannt werden. Die Grundfarbe der Unterfläche ist zimmtbraun, sie erscheint aber selten rein, sondern oft etwas bestäubt, auch wohl mit mehr Braun gemischt, als ihr sonst eigenthümlich. Hin und wieder findet man auch Röhren, wo die Farbe etwas matt aussieht, oder einen schwachen röthlichen Anflug hat.

Der Längenbruch ist bei den meisten feinen Röhren ganz eben, nur im Splinte etwas uneben und wenig splittrig. Die Borke und der mit Harz durchdrungene Theil des Splints zeigen sich im Bruche kastanienbraun, das Uebrige ist gewöhnlich zimmtbraun und oft merklich heller als die Unterfläche.

Auch der Querbruch ist bei den feinen Röhren gewöhnlich ganz eben; einzelne brechen jedoch auch etwas faserig oder feinsplittrig. Bei den mittlern und dicken Röhren bricht die Borke eben, da diese aber im Verhältnisse nur dünn ist, so hat oft der ganze Bruch ein kurz- oder feinsplittriges Ansehen.

Der Splint selbst ist nicht so weich und zerreiblich als bei der Huanuco, aber auch nicht so spröde als bei der *regia*, und ganz frei von den kleinen stechenden Splitterchen. Schon der Bruch, noch mehr der Querschnitt, zeigt, dass diese Chinasorte ziemlich viel Harz enthält.

Der Geruch ist stark lohartig, der Geschmack anfangs etwas zusammenzie-

Digitized by Google

hend und säuerlich, nachher stark und anhaltend zusammenziehend und zugleich etwas bitter, nicht reizend. Das Pulver ist matt zimmtfarbig.

Die Loxachina kommt in Kisten und Suronen; erstere enthalten bis circa 110 Pfund, letztere von 60 bis 90 Pfund netto. In den Kisten befindet sich entweder sogenannte naturelle (nicht ausgesuchte), oder, was häufiger der Fall ist, ausgesuchte Waare in feinen Röhren. Die naturelle Waare kommt durch directe Zufuhr, die ausgesuchte über Spanien. Die in Seronen verpackte Loxa ist nach vielen Jahren zuerst wieder 1824 über England nach Hamburg gekommen und ist ebenfalls grösstentheils naturelle Waare.

Die auf der Kronchina vorkommenden Flechten sind folgende: *Lecidea russula; Graphis duplicata; Verrucaria Cinchonae; Porina granulata; Pyrenula mastoidea* und *Pupula; Lecanora caesio-rubella; Parmelia cetrata* und *melanoleuca; Sticta aurata* und *Usnea florida* δ *Cinchonae.*

4) *China Jaen.* Blasse Tenchina.

Der corrupte Name Tenchina ist in Hamburg entstanden, und zwar durch eine Verwechselung mit dem eigentlichen Namen *China Jaen.* Die Zeit der ersten Einführung dieser Sorte lässt sich nicht bestimmen, wahrscheinlich ist sie, gleich der Loxa, eine von denen, die am frühesten in den europäischen Handel kamen. Sie wurde ihres blassen Ansehens wegen immer zu den schlechtesten Sorten gezählt und ist jetzt wegen ihres gänzlichen Mangels an Alkaloid noch mehr gesunken.

Hayne hat angenommen, dass diese Rinde von *C. lancifolia* abstamme; wahrscheinlicher ist die Meinung von v. Bergen und Göbel, nach welcher die dünnen Aeste von *C. cordifolia* und *C. ovata*, die wir unter dem Namen *C. pubescens* verbunden aufgeführt haben, die blasse Tenchina liefern. v. Bergen hat sich durch Vergleichung der Ruiz'schen Rindensammlung die Gewissheit erworben, dass die *C. ovata* Ruiz et Pavon Mutterpflanze dieser Rinde sei.

Die blasse Tenchina hat feine, mittlere und dicke Röhren, letztere jedoch nicht häufig und selten sehr dick, von 2½ Linien bis 1 Zoll Durchmesser. Dicke der Rinde ½—2 Linien, Länge 4—16 Zoll. Die oft schiefe, oft bogenförmige, hin und wieder auch gewundene Form vieler Röhren ist nur dieser und der folgenden Species eigen. Flache Stücke finden sich gar nicht.

Die Schichten: Oberhaut, Rinde, Bast und Splint, sind hier selten vollkommen vorhanden; am meisten fehlt die Oberhaut, vorzüglich bei solchen Stücken, deren Borke übrigens noch ganz vorhanden ist; oft fehlt aber auch ein Theil der Borke. Auf der Oberfläche der Röhren finden sich gewöhnlich einzelne, sehr unregelmässig stehende und weder tiefe noch breite Querrisse mit etwas erhöhtem Rande. Eigentliche Längsfurchen kommen bei dieser Sorte nicht vor; bisweilen aber wellenförmige, nicht sehr erhöhte Längsrunzeln, hin und wieder auch wohl einige Warzen. Weil indessen die Borke dieser Chinasorte sehr weich ist, so sind die beschriebenen Merkmale selten vollkommen; die Rinde ist nämlich gewöhnlich stellenweise mehr oder weniger abgerieben, auch finden sich Röhren, wo sie überall fast ganz abgerieben ist.

Die Farbe wechselt bei den mit der vollkommnen Oberhaut und Rinde versehenen Röhren gewöhnlich zwischen Aschgrau, Weissgrau und Bleichgelb, auch kommen hin und wieder schwärzliche und bräunliche Flecke vor, die zum Theil von einigen dicht aufliegenden Flechten oder ihren Ueberresten, zum Theil auch von andern zufälligen Umständen herrühren. In Masse betrachtet hat diese Sorte etwas Gelbliches oder Strohfarbiges, was sie den Röhren der Flavasorten ziemlich nahe stellt. Bei den abgeriebenen Röhren tritt das Gelbliche noch mehr hervor, weil bei ihnen die Farbe hauptsächlich nur zwischen Aschgrau und schmuzig Bleichgelb abwechselt; es finden sich aber auch auf diesen Röhren

Digitized by Google

viele gelblichweisse, schiefergraue und bräunliche Flecke. Hinsichts der Form der Unterfläche findet sich bei keiner andern Chinasorte so viel Verschiedenheit als bei dieser, denn sie findet sich bald eben, bald uneben, bald splittrig, so dass sich kein allgemeiner Charakter angeben lässt. Als Farbe der Unterfläche herrscht im Ganzen die zimmtbraune vor, doch findet sich auch diese mannigfaltig nuancirt, matt und gesättigt, gewöhnlich etwas bestäubt. Bei manchen ist die Farbe auch ganz abweichend, nämlich entweder dunkel rostfarbig oder ganz schmuzig purpurfarbig; bei manchen geht auch das Zimmtbraune ins Ochergelbe über.

Der Längenbruch ist in der Regel auffallend uneben, oft auch ziemlich faserig, zuweilen ins Splittrige übergehend; der Querbruch ändert etwas ab, je nachdem die Röhren dünner oder dicker sind; die ersteren brechen mehr eben, die letzteren mehr splittrig; es ist auch hier keine allgemein geltende Regel aufzustellen. Wenn man viele Röhren scharf in der Quere durchschneidet, so kommen auch einige vor, die einen dunkler gefärbten harzigen Ring zeigen.

Der Geruch der Rinde ist schwach lohartig, etwas süsslich, der Geschmack etwas säuerlich, wenig zusammenziehend, ziemlich rein bitter, nicht unangenehm.

Das Pulver ist zimmtbraun.

Diese Chinasorte kommt in Kisten von 440 bis 440 Pfund, seltener in Seronen von 70 bis 400 Pfund netto vor.

Flechten finden sich auf dieser China selten, weil die China so oft abgerieben ist, doch sind es folgende: *Graphis sculpturata; Porina granulata; Pyrenula verrucarioides; Lecanora punicea; Parmelia melanoleuca* und *Usnea florida* δ *Cinchonae.*

5) *Pseudo-Loxa.* Dunkle Tenchina.

Die dunkle Tenchina ist erst seit einigen Jahren im Handel als eine eigene Sorte angesehen und als solche zuerst in Hamburg unterschieden worden; sie mag schon früh und oft genug als ächte Kronchina vorgekommen sein. Daher denn auch v. Bergen die Benennung *Pseudo-Loxa* für die passendste hält.

Ueber die Abstammung dieser Rinde hält sich v. Bergen nach genauer Vergleichung der Ruiz'schen Sammlung für berechtigt anzunehmen, dass die *C. lancifolia* Mutis, oder, um sich bestimmter auszudrücken, die im Systeme ihr zugesellten *C. nitida* und *C. lanceolata* diese Rinde liefern, woraus denn auch hervorginge, dass man nicht Unrecht gehabt hat, diese drei Bäume in eine botanische Species zu vereinigen. Göbel hält die dunkle und die blasse Tenchina für ganz identisch und leitet die dunkle, oft schwärzliche Farbe der erstern blos von einem dunkeln und feuchten Standorte der Bäume her, wofür auch die Menge Flechten und Moose spricht, mit welchen die Rinde bekleidet ist.

Die dunkle Tenchina hat feine und mittlere, seltener dicke Röhren, von 2 Linien bis $^3/_4$ Zoll Durchmesser. Dicke $^1/_3$—2 Linien, Länge 4—12 Zoll. Auch bei diesen Röhren findet sich die bezeichnende schiefe oder bogenförmige Biegung. Selten trifft man ganz gerade Röhren an, oft genug aber solche, die mit jener Biegung auch noch in der Mitte verdickt erscheinen und daher eine ziemlich unförmliche Gestalt haben. Wieder andere finden sich, vorzüglich unter den Mittelröhren, die an einem Ende dicker sind als an dem andern und daher auffallend gerollt erscheinen. Eigentlich flache Stücke kommen gar nicht vor. Die Schichten, Oberhaut, Rinde, Bast und Splint, finden sich, mit wenig Ausnahmen, sämmtlich und immer zusammen. Von allen grauen Fieberrinden hat diese die dünnste Borke, denn in der Regel nimmt sie nur $^1/_6$ oder $^1/_7$, oft sogar nur $^1/_8$ der ganzen Dicke ein. Auf der Oberfläche kommen Querrisse und Längsrunzeln vor, die bald stärker, bald schwächer sind. Die Querrisse bilden

Digitized by Google

auch wohl hin und wieder Ringe, welche indessen selten so regelmässig als bei der ächten Loxa erscheinen und gewöhnlich mehr unterbrochen sind. Uebrigens sind manche Röhren in Ansehung ihrer äussern Beschaffenheit der Loxachina so ähnlich, dass jene allein kein sicheres Kennzeichen zur Unterscheidung beider Sorten darbietet. Die Rinde der dunklen Ten gehört keineswegs zu den spröden und harten, sondern nähert sich merklich den weichen, ist jedoch selten abgerieben; Röhren ohne alle Borke kommen gar nicht vor. Eine eigentliche vorherrschende Farbe lässt sich nicht angeben, weil die Oberhaut sehr selten rein erscheint, sondern gewöhnlich durch die auf dieser Fieberrinde häufig vorkommenden Flechten ein scheckiges Ansehen erhält. Im Allgemeinen wechselt die Farbe zwischen Milchweiss und Aschgrau, hin und wieder fällt sie aber auch ins Rehgraue und Schwärzliche, und wird auch in dieser Hinsicht der ächten Loxa oft ähnlich genug.

Die Unterfläche ist in der Regel uneben, faserig oder splittrig, das Splittrige nimmt gewöhnlich mit der Dicke der Röhren zu. Die Farbe der Unterseite ist fast durchgängig mehr rostbraun als zimmtbraun, und ändert, im Allgemeinen genommen, nur wenig ab. Gewöhnlich ist sie auch ziemlich rein, selten bestäubt; einzelne Stücke sind mit einem schwachen Purpurschimmer überzogen; bei noch andern hat die rostbraune Farbe ein mattes oder verblichenes Ansehen.

Der Längenbruch ist im Allgemeinen etwas splittrig, nur bei einzelnen ziemlich eben. Der Querbruch ist nur bei einzelnen feinen Röhren eben, gewöhnlich faserig und zugleich etwas splittrig. Ein scharfer Querschnitt zeigt ziemlich häufig, dass es dieser Sorte nicht ganz an Harz fehle, doch ist sie nicht reich daran.

Der Geruch ist durchdringend lohartig, der Geschmack anfangs etwas säuerlich, nachher stark und anhaltend zusammenziehend; etwas bitter, nicht reizend.

Das Pulver ist matt zimmtbraun.

Diese Chinasorte kommt in Kisten von 100 bis 150 Pfund, seit einiger Zeit auch häufig in Seronen von etwa 80 bis 100 Pfund netto vor.

Von allen Chinasorten ist diese am meisten mit Flechten besetzt, oft ganz damit überzogen. Es finden sich auf ihr: *Opegrapha scaphella; Graphis sculpturata; Porina granulata; Thelotrema terebratum; Pyrenula verrucarioides; Lecanora punicea* und *miculata*; *Parmelia melanoleuca; Sticta aurata* und *Usnea florida* ϐ *Cinchonae.* Diese letztere kommt so häufig vor, dass oft einzelne Röhren fast ganz damit bedeckt sind.

Cortex Chinae regius. *Königschinarinde.*

(China regia. *Königschina.*)

[*Ein unbekannter Baum des südwestlichen Amerika.*]

Eine Rinde in fast flachen, gewölbten oder zusammengerollten Stücken, einen halben bis ganzen Zoll breit, die Rinde selbst 2—4 Linien dick, die Oberfläche mehlartig weiss, sehr runzlig mit tiefen Querrissen, die Farbe rostfarbig, vorzüglich in den Runzeln in Braunschwarz übergehend, die äusserste Schicht oft von mehrern andern Schichten, die aus rostfarbig und schwarz wechseln, zusammengesetzt; die mittlere Schicht rostfarbig, dicht; die dritte Schicht sehr dick, faserig, mit dichten Fasern, von rothbrauner, im Innern blässerer Farbe. Die sogenannte

Digitized by Google

China de Calisaya, *mit den äussern Schichten der Rinde bedeckt, werde vorgezogen. Es kommt auch eine Königschina in langen und breiten Stücken im Handel vor, die nur aus der innersten faserigen Schicht bestehen, mit dünnen, dichten Fasern, von rothbrauner Farbe. Sie ist wegen der Menge Chinin nicht zu verwerfen.*

Beide Rinden müssen nicht verwechselt werden mit der faserigen gelben China oder der faserigen gelben China von Carthagena, wo die äussere und mittlere Schicht sehr dünn sind und oft fehlen, die innere faserig, von gelbbrauner, weit blässerer Farbe als bei der ächten Königschina.

Sie wird aus dem südlichen Amerika zu uns gebracht.

---

1) *China regia.* Königschina. *Quinquina jaune* der Franzosen, *Yellow bark* der Engländer.

Die Periode, in welcher die Königschinarinde zuerst nach Europa gekommen ist, fällt am wahrscheinlichsten in die Jahre 1788 und 1789. In Peru und in Spanien ist sie unter dem Namen *Cascarilla de Calisaya* oder *Quina de Calisaya* bekannt, welcher Name auch zu den Portugiesen, Franzosen und Italienern übergegangen ist. Etwa im Jahre 1790 kam sie aus London unter der Benennung *Cortex Chinae regius* oder *Cortex Chinae flavus.* Sie ist häufig mit der gelben China verwechselt worden.

Nach Humboldt kommt die Calisaya aus der Provinz gleiches Namens im südlichsten Peru, in der Intendencia de la Paz. Mutis hatte diese Rinde seiner *C. lancifolia* zugeschrieben, zu welcher Meinung auch Humboldt sich hinneigte; Hayne leitete sie von dem Stamme und den dichten Aesten der *C. cordifolia* ab; v. Bergen hat sich durch Vergleichung der Chinarinden aus der Ruiz'schen Sammlung überzeugt, dass die Rinde der *C. lancifolia* Mut. von unserer *Regia* durchaus verschieden sei, er tritt also der Meinung derer bei, welche behaupten, dass die Species, von welcher die *Regia* herkomme, noch unbekannt sei. Sühlechtendal dagegen bezeichnet nach Vergleichung der Originalexemplare, von Ruiz' eigener Hand bezeichnet, *C. angustifolia* (G. u. v. Schl. 209), zu *C. lancifolia* Mutis gehörig, als die Mutterpflanze der *Regia.* Nach Delondre (Buchn. Repert. 1835. IV. S. 28) wird diese Rinde von 3 verschiedenen Bäumen eingesammelt, was zum Theil das Gewirre erklären soll, welches bei den verschiedenen Autoren über die Mutterpflanze der Rinde stattfindet.

Diese China kommt vor in Röhren und in flachen Stücken.

a) Feine, mittlere und dicke Röhren von 2 Linien bis 1¼ Zoll Durchmesser, einzeln, jedoch selten, auch bis 2 Zoll. Die Dicke beträgt ½ bis 6 oder 7 Linien, ihre Länge etwa 3 bis 18 Zoll. Manche dicke und sehr dicke Röhren kommen auch in einer kaum gerollten Form vor. Sind sie zusammengerollt, so zeigen sie häufig mehrmalige Windungen.

b) Flache Stücke. Diese sind grösstentheils ziemlich flach, aber doch nur sehr wenig gebogen, und, weil die *Regia* der Länge nach ziemlich leicht bricht, von unregelmässiger, mannigfaltiger Gestalt. Diese flachen Stücke bestehen fast immer nur aus Splint und haben daher auch den Namen unbedeckte *Regia* erhalten. Oft findet es sich bei dieser Form, dass die Unterfläche etwas convex, die Oberfläche hingegen etwas concav ist, was offenbar durch die Trocknung entstand. Diese flachen Stücke sind gewöhnlich 1—2 Zoll breit, 8—15 Zoll

Digitized by Google

lang (in einzelnen Ausnahmen sogar bis 2 Fuss) und 1—4 Linien dick; letztere steigt indessen, jedoch selten, auch wohl bis auf 5 oder 6 Linien.

Die Schichten: Oberhaut, Rinde, Bast und Splint, sind bei den meisten Röhren sämmtlich vorhanden, jedoch kommen auch manche vor, denen stellenweise entweder die Borke oder nur die Oberhaut allein fehlt; es finden sich aber auch dicke und sehr dicke Röhren ganz ohne Borke (unbedeckt). Die flachen Stücke bestehen grösstentheils nur aus Splint. Bei feinen und Mittelröhren erreicht die Borke etwa $\frac{1}{3}$, bei dicken aber oft die Hälfte der ganzen Dicke. Bei einigen sehr dicken Röhren und rinnenförmigen Stücken findet sich zuweilen sogar, dass die Borke $\frac{2}{3}$, der Splint hingegen nur $\frac{1}{3}$ der ganzen Dicke beträgt. In einem solchen Falle kann man an der Borke oft deutlich 6 bis 8 verschiedene Lagen bemerken.

Die Oberfläche ist in der Regel bei allen Röhren sowohl mit Längsrunzeln und Längsfurchen als mit Querrissen bezeichnet; im Ganzen herrschen aber immer die Querrisse vor. Diese Querrisse, welche oft ganze Cirkel um die Röhren bilden und nie fehlen, haben gewöhnlich einen ziemlich aufgeworfenen Rand und gehen bei vielen mittlern und allen dicken Röhren und flachen Stücken so tief, dass sie meistens auf dem Splinte noch zu bemerken sind. Auf den feinen und einigen Mittelröhren sind die Querrisse oft nur schwach, stehen aber einander meist sehr nahe. Dass bei der *Regia* die Borke leicht abspringt, beweisen die so häufigen unbedeckten Stücke, welche zugleich zeigen, dass ausser den Querrissen auch die Längsfurchen zuweilen Spuren hinterlassen.

Die Farbe wird bei der *Regia* theils durch die Oberhaut, theils durch die häufig darauf vorkommenden Flechten bestimmt; die der Oberhaut wechselt zwar zwischen Milchweiss und Bläulichgrau, im Ganzen dominirt aber das letztere. Auf solchen Stellen, denen die Oberhaut fehlt, hat die Borke gewöhnlich eine etwas russbraune oder fast leberbraune Farbe. Die Oberfläche des Splints wechselt in der Färbung, sowohl bei den Röhren, wo die Borke fehlt, als bei den unbedeckten flachen Stücken zwischen dem Zimmtbraunen und dem dunkel Rostbraunen ab. Die auf der *Regia* vorkommenden Kryptogamen geben dieser Sorte hin und wieder ein sehr scheckiges Ansehen und färben solche abwechselnd und stellenweise gelblichweiss, weisslichgrau, aschgrau und schwärzlich.

Die Unterfläche des Splints ist bei allen Dimensionen eben und oft beinahe glatt zu nennen. Sie zeigt feine, der Länge nach laufende, sehr gedrängte Fasern, welche sehr merklich hervortreten und also auch keine Unebenheit veranlassen können. Der Splint muss sich sehr leicht vom Holze trennen, weil sich die bei andern Sorten hin und wieder vorkommenden, fest ansitzenden Holzsplitter bei der *Regia* niemals finden. Die vorherrschende Farbe der Unterfläche ist meistens ein ziemlich dunkles oder gesättigtes Zimmtbraun. Diese Farbe geht aber hin und wieder auch wohl ins Rostbraune über, ja es kommen Stücke vor, wo sich beide Farben streifig in einander verlieren; seltener ist ein röthlicher Anflug. Manche Stücke finden sich auch mit etwas schmuziger Unterfläche.

Der Längenbruch ist bei allen Röhren und flachen Stücken ziemlich uneben und an dem Splinte mehr oder weniger splittrig. Die *Regia* bricht von allen Chinasorten der Länge nach am leichtesten, daher finden sich auch bei ihr viele und selbst sehr dicke Röhren, welche häufig sowohl in der Mitte als an den Enden Spalte und Risse haben. Die innere Farbe der Borke ist fast durchgängig ein mehr oder weniger dunkles Kastanienbraun. Der Querbruch ist bei der Borke ziemlich eben, bei dem Splinte hingegen theils faserig, theils splittrig. Bei feinen und Mittelröhren erscheint der Bruch oft ziemlich fein und langfaserig, bei dicken Röhren geht das Faserige schon mehr ins Splittrige über und

Digitized by Google

wird kürzer; bei flachen Stücken ist gewöhnlich der ganze Bruch ziemlich kurzsplittrig. Der Querbruch, noch deutlicher ein schräger Querschnitt, zeigt, dass der *Regia* das Harz (der sogenannte Extractring) nicht fehle, obwohl es nicht überall in gleicher Menge vorhanden scheint. Es ist vorzüglich in dem untern Theile der Borke und dem obern Theile des Splintes verbreitet, und veranlasst, vorzüglich bei einigen feinen Sorten, den fast ganz ebenen Bruch derselben. Bei flachen unbedeckten Stücken ist es gewöhnlich dieses Harz, was die Oberfläche derselben so dunkel färbt.

Schon bei dem Anfassen der *Regia*, noch mehr aber bei dem Zerbrechen derselben, bleiben in der Haut sehr oft ganz kleine scharfe Splitterchen zurück, welche auf dem Längenbruche gewöhnlich als längliche glänzende Theilchen erscheinen. Ueberhaupt hat der Splint etwas Sprödes und fast Glasartiges, was sich bei keiner andern Sorte so auffallend findet.

Der Geruch der *Regia* ist sehr schwach lohartig; der Geschmack schwach säuerlich, stark, aber nicht unangenehm bitter, etwas gewürzhaft und reizend, zugleich etwas zusammenziehend, ziemlich lange anhaltend.

Das Pulver hat eine gesättigte Zimmtfarbe.

Die Königschinarinde kommt in ganzen und sogenannten Drittel-Seronen, in Koffern und Kisten vor. Ganze Seronen von circa 120 bis 135 Pfund, Drittel-Seronen von 45 bis 50 Pfund, Koffer und Kisten von circa 150 Pfund netto. Am gewöhnlichsten enthalten diese Packungen die Rinden in dem naturellen Zustande oder in Sorten. Es finden sich darunter wenig feine und Mittelröhren, mehr dicke bedeckte und unbedeckte, am meisten aber flache Stücke von mittlerer Grösse, Fragmente, Grus und Staub. Andere Packungen enthalten grösstentheils unbedeckte flache Stücke und dicke Röhren. Diese Waare ist, seitdem das Chinasalz Handelsartikel geworden ist, die theuerste, und unter den unbedeckten Sorten sind im Allgemeinen die dicken, fast knüppelartigen Röhren die geschätztesten. Endlich kommen noch Seronen vor, welche lauter ausgesuchte, feine und fein mittel, meistentheils ganz bedeckte Röhren enthalten; diese Waare ist aber, nicht zu ihrem Vortheile, leichter als die sonstige gefunden worden.

Ausser der hier beschriebenen *China regia* kommt im Handel noch eine andere Sorte unter dem Namen der leichten, braunen oder huamaliesartigen *Regia* vor, die sich durch ihre sehr geringe Schwere und durch ihren geringeren Gehalt auszeichnet; auch ist der Werth gewöhnlich um 25 Procent geringer.

(Ueber die unterscheidenden Merkmale der *Calisaya* vergl. Guibourt in Buchn. Repert. 1837. IX. S. 256.)

Die auf der *Regia* häufig vorkommenden Flechten sind folgende: *Opegrapha striatula*; *Graphis duplicata* und *sculpturata*; *Glyphis labyrinthica; Chiodecton sphaerale; Thelotrema bahianum; Pyrenula discolor* und *leucostoma; Porina granulata; Lecanora miculata* und *punicea; Parmelia melanoleuca* und *Usnea florida* δ *Cinchonae.*

Als Verfälschung der Königschina (Trommsd. N. J. XXI. 1. 1830. S. 127) ist in neuerer Zeit eine andere Art Rinde angebracht worden, unter dem Namen Chinarinde von Cusco, deren Abstammung noch unbekannt ist. Sie gleicht der Calisaya-Chinarinde sehr an Farbe, Textur und äussern Eigenschaften, unterscheidet sich aber dadurch von ihr, dass sie nicht, wie die Calisaya, einen rein bittern Geschmack, sondern ausser der grössern Bitterkeit einen erwärmenden, adstringirenden Geschmack hat und darin mehr der wahren Angusturarinde gleicht. (Beschreibung der Rinde von Winckler in Buchn. Repert. I. 1835. S. 179.) Sie enthält nach einer Untersuchung von Pelletier und Corriol (Buchn. Repert. XXXIII. 1830. S. 364) eine eigenthümliche, der China ähnliche

Digitized by Google

Pflanzenbase, das Arecin oder Cusconin. Von dieser Rinde verschieden ist eine andere, gleichfalls China Cusco genannte Chinarinde, die v. BERGEN mit dem Namen *China rubiginosa* (ebend. S. 353) belegt hat, welche aber kein Chinin, sondern nur Cinchonin enthält, und zwar die bedeutende Menge von 50 Unzen auf 400 Pfund Rinde. Auch NEES v. ESENBECK (BRAND. Arch. XXXIX. 2. S. 446) hat Versuche mit verschiedenen als *China rubiginosa* vorkommenden Rinden angestellt.

2) *China flava dura.* Harte gelbe China.

Diese Rinde führt auch den Namen: Carthagenachina, *Quina de Carthagena dura, Quina de Santa Fé.*

Als Mutterpflanze dieser Chinasorte ist von den meisten neuern Schriftstellern *C. cordifolia* MUTIS angenommen, und v. BERGEN hat durch Vergleichung mit der RUIZ'schen Sammlung die völlige Ueberzeugung gewonnen, dass diese Annahme richtig sei, welchem auch DE CANDOLLE beistimmt.

Diese China bildet Röhren und flache Stücke.

a) Feine, mittlere und dicke Röhren von 3—8 Linien Durchmesser. Die Dicke der Rinde beträgt ½—1½ Linien, die Länge 5—9 Zoll, einzeln, jedoch selten, auch wohl bis 15 Zoll.

b) Flache Stücke von ½—2 Zoll, meistens ¾—1¼ Zoll Breite, 2—7 Linien Dicke und 4—8, selten bis 12 Zoll Länge. Diese Stücke sind oft etwas gedreht oder verbogen, oft auch so durch das Trocknen gekrümmt, dass die Oberfläche etwas rinnenförmig, die Unterfläche etwas erhabener erscheint.

Die Schichten: Oberhaut, Rinde, Bast, Splint, finden sich bei manchen Röhren und auch bei einzelnen flachen Stücken sämmtlich. Sehr oft fehlt aber die Oberhaut und ein Theil der Borke, und noch öfter fehlt diese bis auf kleine Reste ganz. Im Allgemeinen verhält sich die Borke gegen die Dicke des Splints nur wie 1 gegen 6 bis 8; bei Röhren nimmt die Borke ungefähr ⅓ der ganzen Dicke ein. Auf den Röhren, welche seltener als die flachen Stücke vorkommen, zeigt die Oberhaut der Borke, wenn diese nicht vorhanden ist, gewöhnlich einige, obgleich nur schwache Längsfurchen, seltner einige ebenfalls nur schwache Querrisse und ist im Ganzen genommen ziemlich eben. Nur hin und wieder finden sich Stücke, auf welchen einzelne harte Warzen oder Knoten vorkommen. Uebrigens ist die Borke ziemlich weich, ohne jedoch merklich korkartig zu sein. Flache Stücke mit vollkommener Rinde kommen sehr selten vor. Finden sie sich aber, so ist die Borke etwas korkartig, aus mehreren Lagen zusammengesetzt und mit sehr unregelmässigen schwachen Querrissen und ebenfalls nur schwachen Längsfurchen versehen. Den gewöhnlich vorkommenden flachen Stücken fehlt bis auf einige kleine Reste die Borke ganz, und so erscheint nur der nackte, mit unregelmässigen, nicht sehr tiefen Längsfurchen versehene Splint.

Die Farbe der Oberfläche fällt am meisten zwischen Gelblichweiss und Aschgrau, und wird theils durch die Oberhaut, theils durch die hin und wieder vorkommenden Flechten bestimmt, welche beide bald die eine, bald die andere Farbe zeigen. Wenn die Oberhaut fehlt, so wechselt die Farbe der Borke gewöhnlich zwischen dem dunkel Zimmtbraunen und Braungelben ab. Ebenso erscheint sehr oft die Oberfläche des Splints, doch findet sich diese auch wohl noch dunkler gefärbt. Die Unterfläche ist bei den Röhren gewöhnlich ziemlich eben, bei den flachen Stücken aber uneben und schwach gefurcht, auch wohl zugleich gefurcht und splittrig. Die Farbe der Unterfläche ist fast immer unrein oder bestäubt, und wechselt zwischen dem hell Zimmtbraunen und dem matt Ochergelben ab, jedoch so, dass im Ganzen immer das letztere vorherrscht. Dann und wann finden sich auch wohl Stücke, bei wel-

Digitized by Google

chen die genannten Farben mit Rostbraun oder sogar mit Rehgrau abwechseln, und wieder andere, wo die Unterfläche unrein bleichgelb erscheint.

Die harte *Flava* bricht, ihrer oft beträchtlichen Dicke und ziemlich dichten Consistenz wegen, der Länge nach nicht leicht. Die Bruchfläche ist gewöhnlich uneben, auch wohl kurz- und grobsplittrig. Der Querbruch ist, selbst bei den dicksten Stücken, oft auffallend kurzsplittrig, zuweilen auch beinahe faserig. Nur bei einem scharfen Querschnitte kann man das wenige, oft kaum bemerkbare Harz als einen schmalen Streifen in dem obern Theile des Splints erkennen.

Der Geruch der Rinde ist flüchtig chinaartig, dann schwach erdig; der Geschmack ziemlich rein, aber nicht stark bitter, wenig zusammenziehend.

Das Pulver ist zimmtfarbig.

Diese Sorte kommt meistens in trommelartigen Seronen von circa 80 Pfund, doch auch in halben Kisten von circa 70 Pfund netto vor. Am häufigsten ist die Waare in flachen Stücken, welche mit Fragmenten, Grus und Staub vermischt ist; es finden sich indessen auch, jedoch selten, Packungen, die nichts als Röhren von verschiedener Dicke enthalten und im Handel am geschätztesten sind.

Auf dieser Fieberrinde kommen nur wenig Flechten vor, als *Trypethelium variolosum; Thelotrema bahianum; Pyrenula porinoides* und *discolor*; *Parmelia melanoleuca* und *Usnea florida* δ *Cinchonae.*

2) *China flava fibrosa.* Holzige gelbe China.

Diese beiden Sorten gelber China sind schon seit geraumer Zeit im Handel als verschieden angesehen und unter mancherlei Namen aufgeführt worden, als *China Bogotensis, China* von *Santa Fé, China de Carthagena, Havana-China, China amarilla, China naranjada, China lutescens* und andere mehr, welche sämmtlich den hier aufgeführten beiden Sorten unterzuordnen sind.

Die gelbe China ist in kleinen Quantitäten wahrscheinlich schon gleichzeitig mit der *China regia* nach Europa, als Handelsartikel aber wohl nicht früher als gegen Ende des vorigen und zu Anfange des jetzigen Jahrhunderts gekommen. Beide Sorten werden immer zugleich, und zwar ungefähr von der letztern noch einmal so viel als von der *Flava dura* zugeführt. Die *Flava fibrosa* erhalten wir auf demselben Wege wie die vorige, sie scheint also ebenfalls von einer in Neu-Grenada vorkommenden Cinchona abzustammen, die dem Obigen zufolge sich noch häufiger als die *C. cordifolia* Mut. finden muss. In der Ruiz'schen Sammlung fand v. Bergen diese Rinde zwar auch, aber nicht den Baum bezeichnet; er glaubt daher annehmen zu müssen, dass die Species, welcher diese Rinde angehört, bis jetzt noch unbekannt sei.

Diese China kommt in Röhren und flachen Stücken.

a) Feine, mittlere und dicke Röhren von 3—7 Linien Durchmesser. Die Dicke der Rinde beträgt ½—1½ Linie, die Länge 6—15 Zoll.

b) Flache Stücke, welche aber immer noch etwas rinnenförmig oder schwach gebogen sind. Ihre Breite fällt gewöhnlich zwischen ¾ und 1½ Zoll, die Dicke zwischen 2 und 6 Linien, die Länge zwischen 6 und 12 Zoll.

Von den Schichten ist die Oberhaut und Borke selten ganz vorhanden. Bei Röhren beträgt die Borke, wenn sie noch da ist, ⅓ oder ¼ der Splintdecke; bei flachen Stücken ist gewöhnlich das Verhältniss des noch übrigen Theiles der Rinde zum Splinte wie 1 zu 4 oder 5.

Die Oberfläche der Röhren ist, wo die Röhre noch vorhanden ist, hin und wieder mit schwachen, sehr unregelmässigen Querrissen und Längsfurchen versehen; man trifft indessen auch Röhren, die beinahe glatt sind. Flache Stücke mit vollkommener Rinde finden sich nur sehr einzeln. Die Borke ist alsdann von ziemlich weicher, etwas korkartiger, aus mehreren Lagen zusammengesetzter

Digitized by Google

Substanz, und mit schwachen, sehr unregelmässigen Querrissen und Längsfurchen versehen. Die Farbe wechselt, wo die Oberhaut oder Reste derselben noch vorhanden sind, zwischen Gelblichweiss und Aschgrau, neigt sich aber hin und wieder auch wohl zum Schiefergrauen. Einzelne Farbenänderungen werden durch die auf der Oberhaut befindlichen Flechten bestimmt. Wenn die Oberhaut fehlt oder absichtlich abgeschabt ist, und also die Farbe der eigentlichen Rinde hervortritt, dann herrscht überall eine fast rein ochergelbe Farbe vor. Die Oberfläche des Splints kommt bei dieser Art nur hin und wieder bei den Röhren zum Vorschein, wo stellenweise die Borke fehlt. Sie ist entweder sehr dunkel zimmtbraun oder dunkel ochergelb und gewöhnlich schmuzig oder bestäubt.

Die Unterfläche besteht aus ziemlich feinen Längsfasern und ist eben: bisweilen geht jedoch das Ebene in das Unebene und Splittrige über. Die Unterfläche fühlt sich immer etwas scharf an und lässt dann sehr leicht einige kleine stechende Splitterchen in der Haut zurück. Die Farbe der Unterfläche kommt ziemlich mit der überein, welche die Borke im Innern zeigt, sie ist nämlich ein beinahe reines Ochergelb, aber gewöhnlich etwas matter, auch wohl bestäubt, hin und wieder etwas verblichen.

Der Längenbruch ist, wodurch sich diese Rinde von der vorigen und von allen andern überhaupt unterscheidet, ganz auffallend faserig, und ein in dieser Richtung durchbrochenes flaches Stück hängt fast immer noch durch einige oft ziemlich dicke Fasern zusammen. Diese Sorte bricht auch beinahe niemals in gerader, sondern fast immer in schiefer Richtung. Der Querbruch ist sehr lang- und dünnsplittrig oder faserig. Die Splitter und Fasern sind sehr biegsam, fast weich zu nennen, jedoch keineswegs glasig. Von Harz kommen keine merklichen Spuren vor.

Der Geruch der Rinde ist schwach lohartig, etwas reizend, der Geschmack anfangs holzig und fade, dann nur wenig bitter und zusammenziehend, überhaupt schwächer als bei allen übrigen Chinasorten.

Das Pulver hält das Mittel zwischen Zimmtfarbe und Ochergelb.

Diese Sorte kommt wie die vorige in trommelartigen Seronen und halben Kisten. Röhren finden sich nur selten, desto mehr flache Stücke, Fragmente, Grus und Staub.

Es kommt im Handel noch eine hierzu gehörige Sorte vor, die eine weit dunklere Farbe hat, nämlich eine mehr röthliche, die bis ins hell Kastanienbraune übergeht; auf der Unterfläche ist die Farbe mehr zimmtbraun. Die Rinde hat eine etwas festere Consistenz, sonst ist sie nicht verschieden.

Die nur in geringer Menge vorkommenden Flechten sind: *Thelotrema bahianum; Pyrenula porinoides* und *discolor; Parmelia melanoleuca* und *Usnea florida* δ *Cinchonae.*

*Cortex Chinae ruber. *Rothe Chinarinde.*
(China rubra. *Rothe China.*)

Es ist sehr möglich, dass unsere jetzige rothe China dieselbe Art ist, deren schon die ältesten Reisenden in Südamerika erwähnt haben. La Condamine erklärte die rothe Fieberrinde für besser als die gelbe, und Joseph v. Jussieu bemerkt, dass die rothe China diejenige sei, welche zuerst in Gebrauch gekommen und in Peru am meisten geschätzt werde. Wenn das Jahr 1779 als der Zeitpunkt angegeben wird, in welchem die rothe China zuerst nach Europa gekommen, so ist diese Annahme viel zu spät, denn aus den von v. Bergen

Digitized by Google

gesammelten Nachrichten geht hervor, dass man diese China schon seit mehr als 100 Jahren in Europa gehabt, solche aber in früheren Zeiten zum Theil ganz verkannt habe. Doch hat eigentlich erst mit dem Jahre 1779 unsere nähere Kenntniss dieser Rinde angefangen.

Als Mutterpflanze der rothen Fieberrinde wurde von den meisten Autoren sehr bestimmt die *Cinchona oblongifolia* MUTIS angegeben, welcher Angabe selbst HAYNE und neuerdings GÖBEL beistimmten. PÖPPIG dagegen (a. a. O.) führt an, dass die Rinde der *C. magnifolia* R. et P. (synonym mit *C. oblongifolia* MUT.) *Corteza del Azahar* genannt und nie mit dem Namen der *Cascarilla*, d. h. Fieberrinde im engern Sinne, belegt werde. Sie gleiche, dem Stamme entnommen, einer jungen Eichenborke, besitze geringe Bitterkeit, werde nie zum Verkauf gesammelt und soll nur in kleinen Mengen den feinern Sorten als Verfälschungsmittel beigemengt werden. v. BERGEN spricht als bestimmt die Meinung aus, dass es noch unbekannt sei, von welcher Species die rothe China abstamme. DE CANDOLLE leitete dagegen die rothe Chinarinde neben der *Cinchona angustifolia* RUIZ. auch von *C. scrobiculata* ab.

Diese Chinasorte kommt vor in Röhren und flachen Stücken.

a) Feine, mittlere und dicke Röhren von 2 Linien bis 1¼ Zoll Durchmesser. Dicke der Rinde ⅛—2 Linien, Länge 2—12 Zoll und darüber. Röhren von 9—12 Zoll Länge kommen aber nicht häufig vor. Die geschlossenen Röhren sind oft spiralförmig gewunden.

b) Mehr oder minder etwas gebogene oder ganz flache Stücke von unregelmässiger Form. Grösstentheils Rinden vom Stamme oder von starken Aesten. Diese Stücke finden sich von allen Dimensionen, von 1—5 Zoll Breite, 2 Zoll bis 2 Fuss Länge und ⅜—¾ Zoll Dicke. Die Schichten: Oberhaut, Rinde, Bast und Splint, finden sich alle, und in der Regel fehlt keine ganz. Sehr selten kommt die Borke allein ohne den Splint vor. Etwas häufiger fehlt hin und wieder die Borke, wo dann stellenweise der Splint unbedeckt erscheint. In der Dicke verhält sich die Borke gegen den Splint gewöhnlich wie 1 gegen 3.

Die Oberfläche der feinen und Mittelröhren zeigt gewöhnlich viele der Länge nach laufende, mehr oder weniger genäherte, oder in einander übergehende, wellenförmige Runzeln. Bei den dicken Röhren und flachen Stücken gehen diese Runzeln, zwischen denen sich hin und wieder auch Längsfurchen zeigen, oft in Erhöhungen über, die zum Theil als rundliche, mehr aber als etwas längliche Warzen erscheinen, welche von leicht zerreiblicher, gewöhnlich etwas körniger Consistenz sind und auf Mittelröhren äusserst selten, auf feinen gar nicht vorkommen. Querrisse kommen auf der rothen China nur sehr selten vor. Die Farbe der feinen und der meisten Mittelröhren wechselt zwischen dem Rehgrauen, hell Eichelbraunen und matt Rothbraunen ab, indessen sind die beiden ersten Farben die vorherrschenden. Bei den dicken Röhren (auch einigen mittlern) und flachen Stücken ändert sich die Farbe vom Rothbraunen bis zum Kastanienbraunen, oft mit etwas Purpurschimmer verbunden. In der Regel nimmt bei Waaren von gleicher Frische mit der Dicke der Röhren und flachen Stücke auch die stärkere Färbung derselben zu. Sowohl die Röhren als die flachen Stücke sind oft entweder nur stellenweise, oder beinahe überall mit einem weisslichgrauen oder gelblichweissen Ueberzuge versehen, welcher entweder aus der Oberhaut oder den sie bedeckenden Flechten besteht; wo die Borke stellenweise fehlt, da zeigt die Oberfläche des Splints gewöhnlich eine schmuzige, oft etwas röthliche Zimmtfarbe.

Die Unterfläche ist bei feinen und Mittelröhren zartfaserig, wird aber immer grobfaseriger, bis ins Splittrige übergehend, je mehr die Röhren an Dicke zunehmen. Am gröbsten erscheinen die Fasern und Splitter bei den flachen

Digitized by Google

Stücken, wobei auch die Fläche immer mehr und mehr uneben und endlich auffallend grobsplitterig wird. Die Farbe der Unterfläche nimmt im Allgemeinen an Kraft ziemlich regelmässig so zu, dass sie bei den feinen Röhren am schwächsten und hellsten, bei den dicken Röhren und flachen Stücken am gesättigtsten und dunkelsten erscheint. Am allerkräftigsten sind die freilich nur selten vorkommenden dicken Rinden der Wurzel gefärbt. Die feinen Röhren sind auf der innern Seite gewöhnlich von rostbrauner Farbe, welcher aber doch schon etwas Roth beigemischt ist. Bei den Mittelröhren findet sich im Ganzen dieselbe Färbung, es tritt dabei indessen das Roth noch mehr hervor. Die dicken Röhren und flachen Stücke endlich zeigen im Allgemeinen mehr oder weniger die gesättigte braunrothe Färbe, welche dieser Sorte eigenthümlich ist. Ganz rein kommt diese braunrothe Farbe indessen sehr selten vor, weil sich gewöhnlich nicht nur ein gelblicher oder bräunlicher Farbenton mit einmischt, sondern die Unterfläche überhaupt oft etwas schmuzig erscheint, welches von einem fast schimmelartigen Ueberzuge herrührt, von dem sie durch Abreiben oder Abschaben befreit werden kann. Fährt man mit der Fläche des Fingernagels oder mit einem andern glatten und harten Körper über den Splint hin, so zeigt sich die dadurch polirte Stelle weit dunkler als das Uebrige.

Der Längenbruch, bei allen Dimensionen nach Verhältniss der Dicke mehr oder weniger uneben, zeigt deutlich sowohl die verschiedene innere Farbe der Borke und des Splintes, als auch die Harzlage, welche sich in dem untern Theile der Borke und in dem obern Theile des Splintes gesammelt hat. Der Querbruch ist bei feinen Röhren meistens eben, bei Mittelröhren schon etwas faserig, bei dicken Röhren und flachen Stücken zugleich faserig und splittrig. Alles Faserige und Splittrige ist aber nur dem Splinte eigen, denn die Borke bricht bei allen Dimensionen entweder ziemlich eben, oder doch nur hin und wieder auf ungleichen Stellen etwas körnig. Bei dieser und bei allen andern harzreichen Chinasorten zeigt die Borke gewöhnlich einen ebenen, fast glasigen, etwas schimmernden Bruch.

Der Geruch der Rinde ist schwach lohartig, erdig, etwas reizend; der Geschmack stark, aber nicht unangenehm bitter, zugleich etwas gewürzhaft und reizend, nicht lange anhaltend.

Das Pulver ist matt braunroth.

Die rothe China kommt nur in ganzen Kisten, nie in Seronen vor. Die flachen Stücke sind im Handel die geschätztesten.

Diese Sorte gehört zu denen, welche im Ganzen am wenigsten mit Flechten besetzt sind. Folgende kommen darauf vor: *Chiodecton sphaerale; Thelotrema terebratum; Pyrenula verrucarioides, mastoidea* und *discolor; Lecanora punicea; Parmelia melanoleuca* und *Rhizomorpha Cinchonae;* letztere findet sich aber nur auf dicken Stamm- und Wurzelrinden.

Unter dem Namen: Weisse Chinarinde, *China alba*, wurde eine Rinde von Humboldt mitgebracht, die wenigstens nicht in den deutschen Handel gekommen ist. Hayne leitet sie von *Cinchona ovalifolia* Mutis ab, eine Meinung, welche Göbel nicht für wahrscheinlich hält, weil einestheils die *China alba* nicht die entfernteste Aehnlichkeit mit den Chinarinden haben soll, anderntheils Rinden, die Göbel von Schimmelbusch unter dem Namen *Cortex Corné* bekommen hat und welche aus Brasilien aus den Provinzen Bahia, Porto Seguro, Para kommen, sich gar nicht von der *China alba* unterscheiden, *Cinchona ovalifolia* aber, die angebliche Mutterpflanze der *China alba*, wohl schwerlich in Brasilien vorkommen dürfte.

Ausser der *China alba* kommen auch noch einige andere Rinden unter dem Namen *China* vor, die von keiner Cinchonaart abstammen und die sich

Digitized by Google

daher nicht nur in chemischer Hinsicht durch den Mangel an Alkaloid, sondern auch schon durch ihr äusseres Ansehen so wesentlich von den wahren Chinarinden unterscheiden, dass sie sogleich erkannt werden können. Dahin gehören zunächst die Rinden von mehreren Exostemmaarten: die *China caribaea* (*Cortex caribaeus s. jamaicensis*) von *Exost. caribaeum* (Hayne VII. 44); die *China St. Luciae s. Piton* (*Ch. martinicensis s. montana*) von *Exost. floribundum* (Hayne VII. 45), beide von westindischen Inseln. Ferner die *China Pitoya* oder *China Tecamez* oder *Atacamez*, neuerdings unter dem Namen *China bicolorata* (Annal. d. Pharm. 1836. XVII. S. 203), die früher einmal von Batka mit der Pitonchina verwechselt worden, und die von Martius der *Portlandia hexandra*, von Folchi (Buchn. Repert. 1835. IV. S. 42) einer *Buena* zugeschrieben wird. Unter dem Namen *Quina de Rio Janeiro* ist die Rinde von *Buena hexandra* Pohl. bekannt, die von Batka als *Cascarilla falsa* beschrieben wurde und die er von Triest als *China nova brasiliensis*, von Hamburg als *Alcornoco spuria* erhalten hat. Dieselbe Rinde ist unter verschiedenen Namen als *China California*, *China falsa* (Winckler in Buchn. Repertor. 1843 XXXII. 20. und 1845. XLI. 145 und XLII. 29) beschrieben worden, und kommt auch wohl als *China rubra* im Handel vor. Winckler nennt sie *China* von Para, und die darin vorkommende krystallisirende Pflanzenbase Paricin. Sie ist aber nicht, wie Winckler angiebt, mit der *China nova Surinamensis* identisch, sondern, wie Martiny (Pharm. Centralbl. 1846. 600) mit Recht behauptet, durchaus davon verschieden. Martiny erklärt sich auch bestimmt dagegen, dass *China de Rio Janeiro* und *C. California* identisch seien, indem die beiden Rinden durchaus verschiedene und selbstständige Arten seien. Eine *Quina do Campo* soll von *Strychnos Pseudoquina* abstammen. Die meiste Aehnlichkeit mit den wahren Chinarinden hat die *China nova Surinamensis*, die von Hayne der *Cinchona oblongifolia* zugeschrieben wird, von Batka mit eben so wenig Wahrscheinlichkeit der *Portlandia grandiflora*. Sie enthält weder Chinin noch Cinchonin, dagegen eine sehr bitter schmeckende Substanz, die Chinovabitter genannt worden ist, welche aber nach Schnedermann (Journ. f. prakt. Chem. 1843. XXVIII. 327) entschieden sauer reagirt und daher Chinovasäure genannt werden muss. Dieselbe Substanz ist von Winckler (Buchn. Repertor. 1843. XXXI. 257) auch in der *China Piton* und in der *Cortex Esenbeckii febrifuga* (siehe *Cort. adstringens Brasiliensis*) gefunden worden. Ueber alle diese falschen Chinarinden verweisen wir auf die Pharmaceutische Waarenkunde von F. Göbel, fortgesetzt von G. Kunze, und auf die Encyklopädie von Martiny.)

Als äussere Kennzeichen einer guten Chinarinde lassen sich im Allgemeinen angeben: eine lebhafte, nicht matte, blasse Farbe der äussern und innern Seite; regelmässige Querrisse auf der Oberfläche; der eigenthümliche gewürzhaft-dumpfige Geruch, welcher den Flechten zuzuschreiben ist und daher zum Belege dient, dass die China nicht zu veraltet ist, und der bittere, jedoch nicht widrige Geschmack. Der warme Aufguss der braunen China ist rein hell und gering röthlich gefärbt, das Decoct ist heiss dunkel braunroth, erkaltet zeigt es eine starke Milchtrübung. Der Aufguss giebt mit dem schwefelsauren Eisenoxyde eine schöne grüne Farbe, das Decoct eine schmuzig grüne Trübung. Das Infusum der Königschina ist gelbbräunlich, etwas getrübt, das Decoct ist warm röthlichbraun, erkaltet trübe von Milchkaffeefarbe, und sich dabei nach oben wieder aufhellend. Die rothe China giebt ein Infusum von gelber, ins Röthliche schielender Farbe; das Decoct ist warm durchscheinend und roth, erkaltet trübe ins Orangefarbene übergehend, mit einem absetzenden ziegelrothen Bodensatze. Die wässrigen Auszüge guter Chinarinden werden von geistigem und wässrigem Gallapfelaufgusse niedergeschlagen (der Niederschlag ist gerbesaures Cinchonin

Digitized by Google

und Chinin), mit Brechweinstein erfolgt ein reichlicher, flockiger, weissgelblicher Niederschlag, aber auch mit Leimauflösung erfolgt ein sichtlicher, jedoch geringerer Niederschlag. Die Chinasäure prädominirt blos in den bessern Chinasorten, daher auch alle ächten Chinasorten Lackmuspapier röthen.

Hinsichts der ältern chemischen Arbeiten auf die meisterhafte Zusammenstellung in PFAFF's Materia medica verweisend, gehen wir hier gleich zu den in der chemischen Geschichte der Chinarinden Epoche machenden Abhandlungen der Herren PELLETIER und CAVENTOU über (TROMMSD. N. J. VI. 1. S. 5 und VI. 2. S. 3; BUCHN. Repert. XII. 1. S. 1; Berl. Jahrb. XXIV. 1. 1822. S. 41; SCHWIGG. N. J. II. S. 443 und III. S. 62), mit gleichzeitiger Benutzung der späteren Untersuchungen über die Bestandtheile der Chinarinden. Die Arbeiten ihrer Vorgänger, vorzüglich VAUQUELIN's benutzend, unterwarfen sie zuerst die braune Chinarinde einer neuen Analyse und entdeckten als den eigentlich wirksamen Bestandtheil der Rinde krystallisirbare Alkaloide, die sie Cinchonin und Chinin nannten. Als der erste Entdecker derselben ist indess GOMEZ, ein Portugiese, anzusehen, der diesen Grundstoff der Chinarinden in einem fast reinen Zustande kannte; doch gebührt den Herren PELLETIER und CAVENTOU die Ehre, die Eigenschaften des reinen Cinchonins und dessen Verbindungen zuerst nachgewiesen zu haben. Das Verfahren, diese Grundstoffe der Chinarinde darzustellen, ist bei Chinium angegeben worden.

SERTÜRNER (HUFELAND's Journ. für prakt. Heilkunde 1829. V.) hatte in Folge seiner Versuche die Meinung ausgesprochen, dass ausser den beiden genannten Pflanzenbasen noch eine von diesen verschiedene in dem harzigen Rückstande von der Bereitung der ersteren vorhanden sei, die er Chinioïdin nannte. Diese Angabe ist von LIEBIG bestätigt, auch das Chinioïdin in den Heilapparat aufgenommen worden.

Ausser den Pflanzenbasen sind als Bestandtheile der Chinarinden folgende Substanzen anzuführen:

Eine eigenthümliche Säure, die Chinasäure, deren Entdeckung gewöhnlich VAUQUELIN zugeschrieben wird, die in der That aber bereits im Jahre 1790 von HOFFMANN, Apotheker zu Leer (CRELL's chem. Annal. 1790. 2. S. 314), als eine eigenthümliche Säure erkannt, krystallisirt dargestellt, auch mit dem Namen Chinasäure bezeichnet worden ist. Diese Säure ist in den Chinarinden an Kalk gebunden.

Aus den Chinarinden erhält man die Säure auf folgende Art: Die gepulverte Rinde wird so lange mit kaltem Wasser ausgezogen, als dieses noch etwas aufnimmt. Man setzt zuerst ganz wenig Natronhydrat hinzu, damit die Alkaloide ausgefällt werden, die man aus dem abfiltrirten Niederschlage gewinnen kann. Die klare Flüssigkeit wird nun mit Kalkhydrat versetzt, so dass die darin enthaltene Chinagerbesäure in Gestalt eines basischen Salzes niedergeschlagen wird; in der Flüssigkeit, die jetzt bedeutend an Farbe verloren hat, bleibt chinasaure Kalkerde, die aus der bis zur Syrupsconsistenz abgedunsteten Flüssigkeit nach einigen Tagen, besonders in der Kälte, krystallinisch ausscheidet. Zu der Mutterlauge mischt man so viel eiskaltes Wasser, dass sie von den Krystallen abfliessen kann, welche man noch mit eiskaltem Wasser abspült, sie dann in Wasser löst, die Auflösung durch Kohle entfärbt und hierauf zur Krystallisation abdampft; die chinasaure Kalkerde schiesst farblos an. Man erhält dieselbe auch, wenn zur Bereitung des Chinins und Cinchonins die Chinarinde mit sehr verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und die Flüssigkeit zur Ausfällung jener Basen mit Kalkhydrat versetzt wird; die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, chinasaure Kalkerde enthaltend, wird abgedampft, im Wasserbade eingetrocknet, die Masse mit Alkohol behandelt, um die darin löslichen Substanzen weg-

Digitized by Google

zunehmen, wieder in Wasser aufgelöst, die Auflösung durch Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation abgedampft. Um die Chinasäure von der Kalkerde zu scheiden, wird die Lösung des Kalksalzes mit basisch essigsaurem Bleioxyde gefällt, das zu Boden gefallene basisch chinasaure Bleioxyd ausgewaschen, in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die Flüssigkeit, die Chinasäure enthaltend, wird vom Schwefelblei abfiltrirt und bei gelinder Wärme vorsichtig abgedampft, zuletzt nur freiwillig verdunsten gelassen, wobei sie dennoch gelb wird; endlich schiesst sie in Krystallen an. Sie bildet kleine, leichte und durchsichtige Krystalle von stark saurem, durchaus nicht bitterm Geschmacke. Sie ist geruchlos, verändert sich nicht in trockner Luft, hat 1,637 spec. Gew., schmilzt beim Erhitzen, verflüchtigt sich nicht, zersetzt sich aber, giebt brenzliche Chinasäure, verbreitet dabei einen ähnlichen Geruch wie Weinsäure und hinterlässt Kohle. Zur Auflösung braucht sie 2½ Th. Wasser von 7,2° Reaum. Sie ist auch in Alkohol löslich. Mit den Basen giebt sie meistens in Wasser lösliche Salze. Die krystallisirte Chinasäure ist nach Woskressensky (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1838. XXVII. 257): $\dot{H}C^7H^5O^5 = 1210{,}0$ und besteht hiernach aus 44,221 Kohlenstoff, 6,188 Wasserstoff und 49,591 Sauerstoff (vergl. Berzelius Jahresber. 1840. XIX. 404). In den Salzen wird das eine Atom Wasser durch ein Atom Base ausgetrieben. Wenn man Chinasäure oder auch chinasaure Salze mit Braunstein und Schwefelsäure vermischt, dann mit der Hälfte Wasser verdünnt und rasch destillirt, so geht ein dicker Rauch in die Vorlage über, der auf dem Glase in gelben Nadeln anschiesst. Nach beendigter Destillation spült man ihn heraus, presst ihn zwischen Löschpapier ab und sublimirt ihn ein paar Mal um, wodurch er rein erhalten wird. Woskressensky hat diesen Körper Chinoyl genannt, Berzelius jedoch hat diesen Namen als unpassend verworfen und ihn in Chinon umgeändert. Wöhler (Annal. d. Chem. und Pharm. 1844. LI. 145) hat dann genauer die Producte von der trocknen Destillation der Chinasäure untersucht und auch die Bereitung des Chinons angegeben. 1 Th. Chinasäure wird mit 4 Th. Braunstein und 1 Th. Schwefelsäure, die vorher mit der Hälfte ihres Gewichts verdünnt worden ist, vermischt, in einem Gefässe, welches sehr geräumig sein muss, um ein Uebersteigen der Masse zu vermeiden, indem diese eine grosse Neigung hat, sich aufzublähen und überzugehen. Wendet man chinasauren Kalk an, so muss die Quantität der Schwefelsäure darnach regulirt werden. Man legt dann einige Kohlen unter, und sobald die Reaction anfängt, werden sie wieder hinweggenommen, weil die Masse sich dann von selbst hinreichend heiss erhält. Das Destillat wird durch ein mehrere Fuss langes Rohr geleitet und in einem darunter gestellten Glaskolben aufgefangen; beide müssen gut abgekühlt werden. Das Chinon krystallisirt grösstentheils in dem Rohre, während eine Lösung davon in Wasser mit freier Ameisensäure in den Kolben hinabfliesst. Mit dieser Flüssigkeit spült man die Krystalle aus dem Rohre, wäscht sie mit ein wenig kaltem Wasser ab und trocknet sie im luftleeren Raume über Chlorcalcium. Bei der Sublimation erhält man es leicht in bisweilen zolllangen gelben, durchsichtigen, glänzenden Krystallen. Es ist schwerer als Wasser, schmilzt bei 80° R. und verdunstet mit einem durchdringenden, dem Jod nicht unähnlichen Geruche, welcher die Augen reizt. Es löst sich in kochendem Wasser und schiesst beim Erkalten daraus in langen Prismen an. In Alkohol und Aether ist es leichter löslich, wird aber in den Auflösungen leicht zersetzt. Seine Zusammensetzung ist nach Wöhler $C^{26}H^8O^8$, und in 100 Th. 67,64 Kohlenstoff, 3,59 Wasserstoff und 28,80 Sauerstoff. Durch Alkalien und Ammoniak wird es in einen braunen Körper verwandelt. Von Salpetersäure und Salzsäure wird es mit grüner Farbe aufgelöst.

Digitized by Google

Chinagerbesäure. Fast das ganze Geschlecht *Cinchona* enthält eine eigene Gerbesäure, Gerbestoff, verbunden mit einem Theile der darin befindlichen Pflanzenbasen, welchem Bestandtheile die Infusion der Chinarinde die Eigenschaft verdankt, die Auflösungen von Leim und weinsaurem Antimonoxydkali zu fällen, und die der Eisenoxydsalze grün zu färben. Man erhält die Gerbesäure bei Darstellung der Chinabasen. Man digerirt nämlich die zerstossene Cinarinde mit Wasser, dem 1—2 Proc. Säure zugesetzt worden, bei 180° C., wobei sich die angewandte Säure mit den Chinabasen verbindet, und die Gerbesäure frei wird; sie bleibt neben den Salzen in der Flüssigkeit aufgelöst, welche klar filtrirt wird. Aus derselben werden durch kohlensaures Natron gerbesaures Chinin und Cinchonin als ein weisser Niederschlag ausgeschieden, der abfiltrirt und ausgewaschen an der Luft allmählig roth und zuletzt rothbraun wird. Ein Theil der Gerbesäure geht nämlich unter Sauerstoffabsorption aus der Luft in eine schwerlösliche, rothbraune Substanz (Absatz) über. Diese bleibt in rothen Flocken ungelöst, wenn man den Niederschlag mit verdünnter Essigsäure übergiesst; versetzt man nur die essigsaure Auflösung mit Bleiessig, so bleiben essigsaures Chinin und Cinchonin in der Flüssigkeit aufgelöst, und gerbesaures Bleioxyd fällt zu Boden, welches letztere ausgewaschen, in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. Besser noch gewinnt man die Gerbesäure, wenn die saure Infusion der Chinarinde mit überschüssiger Magnesia gekocht wird, wodurch die Gerbesäure und die Basen gefällt werden. Der Niederschlag wird ausgewaschen, in Essigsäure aufgelöst, die Auflösung von der ungelöst gebliebenen rothen Substanz abfiltrirt, mit Bleiessig niedergeschlagen, und dieser Niederschlag wie vorhin durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die so erhaltene Gerbesäurelösung wird vom Schwefelblei abfiltrirt und im luftverdünnten Raume über kohlensaurem Kali abgedampft. Die Auflösung ist gelblich und giebt nach dem Eintrocknen eine dunkelgelbe, durchsichtige, harte Masse, die sich in der Luft nicht verändert, und Gerbesäure ist, verunreinigt durch etwas Absatz, der bei nochmaliger Auflösung in einer geringen Menge Wassers fast ganz unaufgelöst bleibt. Sie hat dann eine hellgelbe Farbe, löst sich leicht, ohne Rückstand und mit blassgelber Farbe in Wasser auf, schmeckt rein zusammenziehend, ohne die geringste Spur von Bitterkeit, und ist in Alkohol und Aether löslich. Die Auflösung in Aether ist fast farblos, und lässt nach dem Verdunsten die Gerbesäure, wahrscheinlich in ihrem höchsten Grade von Reinheit, durchsichtig und von schwach gelblicher Farbe zurück. Dagegen kann man durch Behandlung des Chinapulvers mit Aether die Chinagerbesäure daraus nicht erhalten; der Aether färbt sich blassgelb, enthält ein Harz aufgelöst, aber keine Spur von Gerbesäure.

Die wässrige Lösung dieser Gerbesäure absorbirt an der Luft leicht Sauerstoff, wird dunkler, nach und nach rothbraun. Es bleibt noch zu untersuchen, ob hier etwas Aehnliches vorgehe, wie bei der Bildung der Gallussäure auf Kosten der Gerbesäure aus den Eichen (s. Gallae). Nach dem Abdampfen und Eintrocknen in der Wärme unter Zutritt der Luft bleibt ein rothbraunes hartes Extract, wovon ein grosser Theil in Gestalt eines Absatzes ungelöst bleibt, wenn es von Neuem mit Wasser übergossen wird. Das Unaufgelöste ist eine Verbindung von Gerbesäure mit schwerlöslicher rothbrauner Substanz, und diese Verbindung ist es, welche von Pelletier und Caventou als ein eigenthümlicher Bestandtheil der Chinarinden unter dem Namen Chinaroth aufgeführt worden ist. Es löst sich in geringer Menge mit blassgelber Farbe in kaltem, in grösserer Menge in kochend heissem Wasser auf. Diese Auflösung fällt schwach die Leimauflösung und weinsaures Antimonoxydkali, färbt auch die Auflösung der Eisenoxydsalze grün, woraus ihr Gehalt an Gerbesäure sich ergiebt. Nach einigen

Digitized by Google

wiederholten Auflösungen und Abdampfungen verwandelt sich die Gerbesäure ganz und gar in diese rothe schwer lösliche Verbindung. Dieser Gerbesäureabsatz wird von concentrirter Essigsäure mit rother Farbe aufgelöst, durch Wasser aber daraus niedergeschlagen. Auch in Alkohol ist er etwas auflöslich. Von Alkali wird er leicht zu einer dunkelrothen Flüssigkeit aufgelöst, die in offener Luft noch dunkler wird. Dieselbe Substanz wird auch erhalten, wenn man das bei der Reinigung der Gerbesäure erhaltene Schwefelblei mit verdünntem Aetzammoniak auszieht. In der Chinarinde selbst bleibt, nach dem Ausziehen mit Wasser, eine nicht unbedeutende Menge schwer löslicher rothbrauner Substanz zurück, gebildet durch Einfluss der Luft beim Trocknen der frischen Rinde, die sich durch Aetzammoniakflüssigkeit ausziehen lässt.

Die Chinagerbesäure bildet mit Säuren Verbindungen, die sich, wie die Gerbesäure der Galläpfel, aus concentrirten Auflösungen niederschlagen lassen; aber diese Verbindungen sind weit leichter auflöslich, als die der letztern, so dass man vermittelst Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure aus einem gewöhnlichen Decocte oder einer Infusion von China die Gerbesäure nicht niederschlagen kann. Mit den Basen bildet die Chinagerbesäure eigenthümliche Salze, welche dann der Eichengerbesäure sehr ähnlich sind, die aber noch leichter wie diese durch die Einwirkung der Luft gestört werden, wobei sie in Verbindungen der Kohlensäure und des Chinaroths mit Basen übergehen, was besonders schnell erfolgt, wenn die Base im Ueberschusse vorhanden ist. Mit dem Kali giebt sie in einem gewissen Verhältnisse eine schwer auflösliche Verbindung, die sich beim Vermischen einer concentrirten Gerbesäurelösung mit etwas kohlensaurem Kali niederschlägt, aber nach kurzer Zeit roth wird. Zu den alkalischen und eigentlichen Erden, sowie zu den Metalloxyden, verhält sie sich wie die Gerbesäure der Galläpfel, mit dem Unterschiede, dass sie die Eisenoxydsalze grün färbt. Brechweinstein (weinsaures Antimonoxydkali) wird stark und mit graugelber Farbe niedergeschlagen. Zu Stärke, Pflanzenleim, Pflanzeneiweiss, Eiweiss, Thierleim u. a. verhält sie sich wie die Eichengerbesäure. Mit dieser selbst lässt sie sich ohne Niederschlag vermischen, und sie trocknen zusammen zu einem durchsichtigen Extracte ein. Die Zusammensetzung der Chinagerbesäure ist noch nicht ermittelt worden.

Eine besondere gelbe färbende Substanz, bei Pelletier und Caventou als Bestandtheil der Chinarinden angegeben, wurde von Bucholz d. J. nicht erhalten.

Eine fette Materie von grüner Farbe, die auch Bucholz fand, wurde beim Abdunsten einer durch Ausziehen der Chinarinde mit Alkohol von 85 Proc. gewonnenen Tinctur in gelinder Wärme erhalten; es schied sich an den Wänden des Gefässes eine grüne Substanz aus, die durch Abspülen mit Weingeist und Auflösen in kaltem Aether, wobei Spuren von Chinaharz zurückblieben, rein erhalten wurde. Sie ist in der gewöhnlichen Temperatur ziemlich weich, in heissem Alkohol und kaltem Aether leicht löslich, bildet mit Aetzkali und Aetzammoniak seifenartige Verbindungen, hat keinen Geschmack, aber einen angenehmen Chinageruch, und verdankt ihre Farbe wahrscheinlich dem Chlorophyll.

Harz? Was früher als Harz bezeichnet worden ist, macht, wenigstens zum grössten Theile, das Chinioïdin aus, so dass es zweifelhaft ist, ob noch ausserdem ein harziger Bestandtheil, analog den gewöhnlichen Pflanzenharzen, in den Chinarinden enthalten sei.

Gummi, Stärkemehl, chinasaurer Kalk. Die in der Analyse der Herren Pelletier und Caventou durch Alkohol erschöpfte China wurde mit kaltem Wasser macerirt, das Fluidum zur Syrupsconsistenz verdunstet und mit Alkohol behandelt. Der auflösliche rothe Farbestoff (Gerbesäure), vermöge dessen

Digitized by Google

das kalte Infusum auf den Leim und Brechweinstein reagirt, wurde durch Alkohol ausgezogen, wogegen die in Alkohol unauflösliche Materie, ein Gemenge aus chinasaurem Kalke (nach BUCHOLZ auch salzsaurem Kalke) und gummiger Materie, jetzt zurückblieb. Ersterer kann durch Krystallisation geschieden werden. Durch Auskochen wurden dann die vorigen Stoffe, und ausserdem (nach BUCHOLZ wenig) Stärkemehl erhalten, welches nach P. und C. mit dem Gerbestoffe eine besondere Verbindung bildet. Verdünnte Säuren zogen aus der erschöpften Rinde nichts mehr aus.

Nach WINCKLER enthalten die Chinarinden auch Chinovabitter.

Beim Einäschern lieferten die holzigen Theile einige Spuren einer aus kohlensaurem Kalke bestehenden Asche (nach B. mit Spuren von Kieselerde und kohlensaurem Kalke).

Nach PELLETIER und CAVENTOU hat die braune Chinarinde folgende Bestandtheile: Cinchonin an Chinasäure gebunden; grüne fette Materie; rothen unauflöslichen Farbestoff (Chinaroth); rothen auflöslichen Farbestoff (Gerbestoff); gelbe färbende Materie; chinasauren Kalk, Gummi, Stärkemehl und Holzfaser; später fügten sie noch das Chinin hinzu.

Nach BUCHOLZ d. Sohne (TROMMSD. N. J. VI. 2. S. 94) enthält die braune Chinarinde in 16 Unzen an auflöslichen Bestandtheilen: fettige Materie mit Chlorophyll 1 Drachme; bitteres Weichharz? 2 Dr.; Hartharz? 12 Dr.; Gerbestoff mit etwas Essigsäure 3 Dr.; Cinchonin 28 Gran, gebunden an Chinasäure 1 Dr. 30 Gr.; Hartharz mit Phyteumakolla 47 Gr. (Phyteumakolla hat B. nicht besonders dargestellt, sondern er schliesst nur darauf aus dem Geruche bei Zersetzung durchs Feuer); Gerbestoff mit salzsaurem Kalke 4 Dr. 25 Gr.; Gummi 5 Dr. 40 Gr.; chinasauren Kalk 1 Dr. 40 Gr.; Amylum geringe Menge. S. = 4 Unzen 30 Gr.

In der Königschinarinde fanden PELLETIER und CAVENTOU: chinasaures Chinin; Chinaroth; rothen auflöslichen Farbestoff (Gerbestoff), der sich von dem in der grauen China enthaltenen nur dadurch unterscheidet, dass er die Eisensalze, statt sie grün zu fällen, braun niederschlägt; gelben Farbestoff; fette Materie, dieselbe wie in der grauen China, bis auf die Farbe, welche orangegelb ist; chinasauren Kalk, Stärkemehl (keine gummige Materie) und Holzfaser.

In der rothen Chinarinde fanden sie: chinasaures Cinchonin; chinasaures Chinin; Chinaroth; Gerbestoff; gelben Farbestoff; chinasauren Kalk; Stärkemehl und Holzfaser. Sie fanden in dieser Chinarinde eine weit beträchtlichere Menge von Alkaloiden als in den andern.

Als die vorzüglichsten Bestandtheile der Chinarinden sind die beiden krystallisirbaren Alkaloide, das Cinchonin und das Chinin, anzusehen, von denen das erstere vorzugsweise in den braunen Chinasorten, das letztere in den gelben enthalten ist.

Durch die Kenntniss der Bestandtheile der Chinarinden wird es erklärlich, wie auch das Verhalten der Chinaaufgüsse gegen die vorher angegebenen Reagentien verschieden wird ausfallen müssen, und hierüber finden sich sehr belehrende Versuche von SCHRADER im Berl. Jahrb. XXI. 1820. S. 81, bei denen wir jedoch uns nicht in völliger Gewissheit befinden, welche Chinasorte zum Versuche gedient hat. Auch MICHAELIS (HUFEL. J. April 1824. S. 112) hat verschiedene Chinarinden auf ihren Gehalt an Alkaloid geprüft, und Resultate erhalten, die mit denen in der beigefügten Tabelle sehr gut übereinstimmen. Es ist daher aus den dem v. BERGEN'schen Werke beigegebenen Tafeln beiliegende Tafel ausgezogen, welche die wichtigsten Resultate der chemischen Versuche enthält. Aus der dem erwähnten Werke gleichfalls beigefügten Abhandlung des Herrn Prof. PFAFF theile ich nur folgende Bemerkungen mit:

Digitized by Google

	Sorte, Form und äusseres Ansehen.	schwefelsaurem Eisen.	salzsaurem Eisen.	Gehalt an Alkaloid. in einem Pfunde.	Gehalt an Alkaloid. in 100 Pfunden.
Huamuco.	Schwere Mittelröhren.	Ganz blassgrünlich.	Dunkel gelbgrün.	Cinchonin 240 Gran.	43,750 Unzen.
Huamuco.	Mittelröhren mit einzeln dicken untermischt, v mässiger Schwere.	Etwas Weniges dunkler.	Hell gelbgrün.	Cinchonin 100 Gran.	20,833 U.
Huamalies.	Feine und mittelfeine Rö ren und flachere Stücke.	Keine Veränderung.	Ganz hellgrün gefärbt.	Cinchonin 60 Gran.	12,500 U.
Huamalies.	Dicke warzige Röhren u flache Stücke.	Ebenso.	Ebenso.	Cinchonin 75 Gran.	15,625 U.
Loxa.	Feine rehgraue Röhren ziemlich frischem Ansel Fast ohne Querrisse.	Kaum gefärbt.	Hellgrün.	—	—
Loxa.	Ziemlich dicke Röhren Stücke v. mässiger Schw und gewöhnlicher Farb	Ebenso.	Grün.	Cinchonin 4⅔ Gran. Schwefelsaures Chinin 12 Gran.	0,972 U. 2,500 U. 3,472 U.
China Jaen, Blasse Ten China.	Grösstenth. feine u. Mi röhren. Eine Sorte in di Röhren durchweg eben	Ebenso.	Hellgrün.	—	—
China Pseudo-Loxa.	Naturelle Waare von schem Ansehen.	Ebenso.	Grün.	—	—
China Regia.	Unbedeckte grosse breite flache Stücke.	Ganz hellgraugrün. Getrübt.	Hell bouteillengrün. Klar.	Cinchonin eine Spur. Schwefelsaures Chinin 150 Gran.	31,250 U.
China Regia.	Bedeckte breite und fl Stücke. (Stammrinden	Ebenso.	Farbe ebenso, aber opalisirend.	Schwefelsaures Chinin 134 Gran.	27,917 U.
China Regia.	Unbedeckte flache, leichte Stücke.	Graugrünliche Färbung.	Hell bouteillengrüne Färbung.	Cinchonin 5 Gran. Schwefelsaures Chinin 67 Gran.	1,042 U. 13,958 U. 15,000 U.
China flava dura.	Feine, mittelfeine u. M röhren und flache St von sehr frischem Ans	Keine Veränderung.	Ganz hellgrün.	Cinchonin 30 Gran. Schwefelsaures Chinin 32 Gran.	6,250 U. 6,667 U. 12,917 U.
China flava fibrosa.	Mittelfeine scheckige grinirte) Röhren v. fris Ansehen.	Ebenso.	Ebenso.	Cinchonin 20 Gran. Schwefelsaures Chinin 11 Gran.	4,167 U. 2,292 U. 6,459 U.
China flava fibrosa.	Flache chagrinirte Flechten besetzte) Stü	Ebenso.	Ebenso.	Cinchonin 30 Gran. Schwefelsaures Chinin 25 Gran.	6,250 U. 5,208 U. 11,458 U.
China rubra.	Feine Röhren von fri Ansehen.	Schmuzig gelbe Trübung.	Gelbgrünliche klare Färbung.	Cinchonin 70 Gran. Schwefelsaures Chinin 77 Gran.	14,583 U. 16,042 U. 30,625 U.
China rubra.	Dicke Mittelröhren v deutender Schwere.	Etwas dunkler gefärbt.	Hell bouteillengrüne Färbung.	Cinchonin 184 Gran. Schwefelsaures Chinin 9 Gran.	38,333 U. 1,875 U. 40,208 U.
China rubra.	Grosse und breite Stücke, von frischem rothem Ansehen.	Aschgraue Trübung.	Hellgrüne Färbung.	Cinchonin 90 Gran. Schwefelsaures Chinin 15 Gran.	18,750 U. 3,125 U. 21,875 U.

Digitized by Google

Digitized by Google

1) *China Huanuco* enthält blos Cinchonin. Unverändert durch Leimauflösung, gefällt durch Brechweinstein und Galläpfeltinctur, durch salzsaures Eisenoxyd nur schwach ins Gelbgrüne verändert.

2) *China Huamalies.* Etwas getrübt durch Brechweinstein und Leimauflösung (bei andern in diese Tabelle nicht aufgenommenen Rinden), stärker getrübt durch Galläpfeltinctur. Mehr oder weniger grün gefärbt durch salzsaures Eisen.

3) *China de Loxa.* Arm an Alkaloid, enthält beide, doch mit Uebergewicht des Chinins. Vorzüglich stark getrübt durch Brechweinstein, dann auch durch thierischen Leim und salzsaures Eisen; wenig getrübt durch Galläpfeltinctur.

4) *Ten - China.* Ohne merklichen Antheil an Alkaloid. Merklich getrübt durch Leimauflösung, kaum getrübt durch Galläpfeltinctur. MANZINI (Journ. f. prakt. Chem. 1842. XXVII. 42.) erhielt jedoch aus dieser Rinde eine Pflanzenbase, die er für eine neue, dieser Rinde eigenthümliche erklärte, und daher Cinchovin nannte, von der aber WINCKLER fand, dass sie mit dem Aricin oder Cusconin identisch sei.

5) *China regia* enthält blos Chinin. Nicht verändert durch Leimauflösung, stark getrübt durch Brechweinstein und Galläpfeltinctur; wenig ins Grüne verändert durch salzsaures Eisen.

6) *China flava* enthält beide Alkaloide in veränderlichem Verhältnisse, doch mit Uebergewicht des Cinchonins. Fast unverändert durch Brechweinstein, Leimauflösung und salzsaures Eisen; ziemlich stark getrübt durch Galläpfeltinctur.

7) *China rubra* enthält beide Alkaloide mit Uebergewicht des Cinchonins. Unverändert durch Leimauflösung, stark getrübt durch Brechweinstein und Galläpfeltinctur, nur hellgrün gefärbt durch salzsaures Eisenoxyd, ohne Trübung.

Ordnet man die verschiedenen Arten von Chinarinden nach dem Werthe, den ihnen ihr verschiedener Gehalt an Alkaloid ertheilt, so folgen sie in dieser Ordnung:

Huanuco	mit dem	Maximum	von 43,750 ℥	Cinchonin auf 100 Pfund.
China rubra	—	—	— 40,208 ℥	Cinchonin 38,333, schwefelsaures Chinin 1,875.
China regia	—	—	— 33,75 ℥	(aus einer hier nicht aufgeführten Sorte) Cinchonin 0,417, schwefels. Chinin 33,333.
Huamalies	—	—	— 19,792 ℥	(gleichfalls) reines Cinchonin.
China flava	—	—	— 13,333 ℥	(gleichfalls) 7,083 Cinchonin u. 6,250 schwefels. Chinin.
China de Loxa		—	— 11,404 ℥	schwefelsaures Chinin.
Ten - China	—	—	— 0,208 ℥	gallussaures Chinin.

Wenn man auf die Verwandschaft und die Uebergänge der verschiedenen Chinarinden in einander nach ihrem chemischen Gehalte Rücksicht nimmt, so möchten sie sich in folgende Stellung bringen lassen:

China Huanuco.	*China flava.*	*China regia.*
China Huamalies.		*China de Loxa.*
China rubra.		*Ten - China.*

Hieran schliessen wir eine Zusammenstellung der neueren Analysen an, entnommen aus dem Handwörterbuche der Chemie. II. S. 144.

Digitized by Google

Chinasorten.	Gehalt in 100 Theilen an Chinin.	Cinchonin.	Angabe von.
Huanuco	1,3	3,4	DUFLOS.
	0,4	1,85	HENRY.
	—	2,37	v. SANTEN.
dünnröhrige	0,42	0,65	MICHAELIS.
dickröhrige	0,37	0,98	MICHAELIS.
mitteldicke	—	2,5	WINCKLER.
Loxa	0,1	0,24	MICHAELIS.
mitteldicke	0,43	0,3	WINCKLER.
dünnröhrige	0,06	0,2	THIEL.
dickröhrige	0,7	—	v. SANTEN.
	0,03	1,0	THIEL.
Jaën	0,05	0,24	GEIGER.
dünnröhrige	0,58	0,16	MICHAELIS.
dickröhrige	1,04	0,16	MICHAELIS.
Pseudo-Loxa	0,009	0,036	WINCKLER.
Huamalies	0,5	0,85	THIEL.
	—	1,2	v. SANTEN.
dünnröhrige	0,16	—	MICHAELIS.
dickröhrige	0,36	0,63	MICHAELIS.
gewöhnliche Sorte	0,03	0,20	WINCKLER.
China regia	2,8	—	DUFLOS.
	2,8	—	HENRY.
	1,0 — 2,0	—	v. SANTEN.
in Röhren	2,01	—	MICHAELIS.
in flachen unbedeckten Stücken	3,72	—	MICHAELIS.
	2,3	0,08	THIEL.
	2,14	—	WINCKLER.
China flava dura	1,0	0,8	GEIGER.
	0,42	0,4	v. SANTEN.
China flava fibrosa	1,0	0,9	GEIGER.
	—	1,05	WINCKLER.
China Carthagena (flava Cusco WINCKL.)	1,69	1,69	WINCKLER.
	und wenig Aricin.		
desgleichen	0,23	0,86	WINCKLER.
China rubiginosa	—	3,0	FRANCK.
schwere Sorte	—	3,33	WINCKLER.
geringe Sorte	—	1,04	
China rubra	2,34	1,3	DUFLOS.
	1,66	1,08	HENRY.
	0,84	0,42	MICHAELIS.
dünnröhrige	0,77	0,9	v. SANTEN.
flache	—	2,4	v. SANTEN.
schwere, flache, bedeckte	0,40	2,34	WINCKLER.

Ein sehr wichtiges Resultat ist, dass der Vorzug, den man den dünnern und feinern Röhren sonst zu geben gewohnt war, keinen Grund in dem etwa denselben zukommenden grösseren Gehalte an wirksamen Bestandtheilen hat. Wenn nun auch nicht behauptet werden soll, dass alle arzneilichen Kräfte der Chinarinde in den Pflanzenbasen liegen, so ist es doch durch Erfahrung ausser Zweifel gesetzt, dass diejenige arzneiliche Kraft, welche den Chinarinden eigenthümlich ist, nämlich ihre fiebervertreibende Kraft, in den Pflanzenbasen ihren Sitz habe. Ihre Wirksamkeit muss sich also, wenigstens in dieser Hinsicht, nach dem grösseren oder geringeren Gehalte an Pflanzenbasen richten. Die Loxachina aber, die sich gerade vor allen andern Fieberrinden durch Feinheit der

Digitized by Google

Röhren auszeichnet, ist, nach PFAFF, nebst der Tenchina gerade am ärmsten daran; dagegen geben die platten breiten Stücke der *China regia*, die vom Stamme herzurühren scheinen, das meiste schwefelsaure Chinin, und zwar enthält der blosse Bast nach NEES v. ESENBECK noch einmal so viel Chinin als die Borke; ebenso gaben die dicken, warzigen, starken Röhren und platten Stücke der Huamaliesrinde mehr Cinchonin als die feineren Röhren; ferner waren auch bei der *China flava-fibrosa* die dickeren Stücke reicher an Alkaloid als die dünneren Röhren. Nur die *China rubra* machte bei PFAFF insofern eine Ausnahme, dass die Röhren sich reicher an Alkaloid zeigten als die platten Stücke.

Im Allgemeinen sind die dichteren und schwereren Stücke von allen Arten der Chinarinden reicher an Alkaloid als die leichteren; diejenigen, welche vorzüglich aus dem Splint bestehen, reicher als die mehr holzigen Rinden.

Ueber das Verhalten gegen die Reagentien ist zu bemerken:

Die Trübung durch den Brechweinstein ist ganz unabhängig von dem Gehalte an Alkaloid; sie zeigte sich bei der Ten- und der Loxachina besonders stark, bei den an Alkaloiden reichen Rinden — *Huanuco* und *Regia* — sehr schwach und fehlte zum Theil gänzlich. Diese Trübung hängt von dem Gerbestoffe der China, der Chinagerbesäure, ab, sowie auch die Leimauflösung durch dieselbe gefällt wird. Der Gehalt an Gerbesäure in den Chinarinden scheint mit ihrem Gehalte an Pflanzenbasen im umgekehrten Verhältnisse zu stehen, so dass, je reicher sie an Gerbesäure sind, ihr Gehalt an Pflanzenbasen desto schwächer zu werden scheint. Starke Fällung des Chinaauszuges durch Leimauflösung und Brechweinstein, sowie starke Grünfärbung durch Eisenoxydsolution können demnach nicht als gute Anzeichen einer China angesehen werden. Galläpfelaufguss, die Chinabasen ausfällend, und das oxalsaure Kali, die chinasaure Kalkerde zersetzend, halten gleichen Schritt, indem, je grösser die Menge der Pflanzenbasen ist, welche durch den Vegetationsprozess erzeugt werden, auch um so mehr Chinasäure gebildet zu werden scheint, so dass diese sehr viel Kalkerde aufnimmt, und dennoch vorwaltend bleibt. Es lässt sich annehmen, dass, je mehr Chinabasen und Chinasäure erzeugt werden, desto weniger Chinagerbesäure sich bilden kann.

ANTHON (BUCHN. Repert. 1836. IV. S. 75 und VI. S. 29) hat eine chemische Diagnostik der verschiedenen Chinarinden des Handels zu geben versucht, und das Verhalten derselben gegen zahlreiche Reagentien geprüft, von denen einige geeignet zu sein scheinen, die ächten Chinarinden von den unächten fast genau zu scheiden. So giebt das schwefelsaure Kupferoxyd in den Infusionen der unächten Chinarinden einen Niederschlag, wogegen die der ächten Rinden davon nicht verändert werden; nur der Aufguss der *China regia* zeigte sich, jedoch erst nach 12 Stunden, getrübt. Als ein ganz eigenthümliches Verhalten der ächten Calisaya-China giebt ferner GUIBOURT (Arch. d. Pharm. 1836. VII. S. 166) an, dass, wenn man die gröblich gepulverte Rinde mit Wasser zu einem dünnen Breie anreibt, diesen auf ein Filtrum bringt, und in das Filtrat einige Krystalle von gereinigtem schwefelsauren Natron bringt, ein reichlicher weisser Niederschlag entsteht, was selbst bei keiner guten braunen China erfolgt. Ein vortreffliches Mittel aber, um ächte Chinarinden zu erkennen, ist nach STENHOUSE's Vorschlage (Journ. f. prakt. Chem. 1845. XXXV. 145.) das als Zersetzungsproduct der Chinasäure, die nur in wahren Chinarinden vorkommt, auftretende Chinon. Die zu prüfende Rinde, wozu ein halbes Loth hinreichend ist, wird im gepulverten Zustande mit einem geringen Ueberschusse von Kalk gekocht, die Flüssigkeit, die zu filtriren nicht nöthig ist, durch Abdampfen concentrirt, und der Rückstand mit der Hälfte seines Gewichts Schwefelsäure und Braunstein aus einer Retorte destillirt. Wenn auch nur Spuren von Chinasäure vorhanden sind,

Digitized by Google

so ist das erste Destillat gelb, und hat den specifischen Geruch nach Chinon. Setzt man etwas Ammoniak hinzu, so wird die Flüssigkeit sogleich dunkelbraun, und bald darauf schwarzbraun; lässt man zu einem andern Theile der Flüssigkeit Chlor treten, so geht, indem sich Salzsäure bildet, die Farbe durch Gelb in Hellgrün über. Man braucht die Destillation nicht sehr lange fortzusetzen, weil das Chinon sehr flüchtig ist, und gleich zu Anfange fast vollständig überdestillirt. Die sogenannte *China nova* lässt keine Spur von Chinon entstehen.

Ein ähnliches Verfahren hat STENHOUSE hinsichts der Chinabasen und des daraus sich bildenden Chinolins vorgeschlagen. Man zieht die Rinden mit verdünnter Schwefelsäure kochend aus, schlägt mit wenig überschüssigem kohlensauren Natron nieder, und destillirt den stark gefärbten und unreinen Niederschlag mit kaustischem Kali oder Natron. Das als Zersetzungsproduct auftretende Chinolin ist leicht durch seinen Geruch und Geschmack erkennbar, sowie durch seine hervorstechenden alkalischen Eigenschaften. Es ist in Wasser fast unlöslich; von Säuren wird es leicht gelöst, und durch ein Alkali wieder abgeschieden. Das Chinolin wird freilich auch aus andern Pflanzenbasen, wie dem Strychnin, erzeugt, indessen beweist es doch aber das Vorhandensein einer Pflanzenbase, deren Natur dann näher zu untersuchen ist.

Um nun die im Handel vorkommenden Chinarinden, denen schon durch Auskochen mit angesäuertem Wasser der grösste Theil der Chinabasen entzogen worden sein kann, auf ihren Gehalt an Cinchonin und Chinin zu prüfen und diese letzteren quantitativ zu bestimmen, hat man verschiedentlich vorgeschlagen, die zu prüfende Rinde mit Weingeist oder mit angesäuertem Weingeiste oder Wasser zu extrahiren; am einfachsten ist folgende Methode. Eine abgewogene nicht zu kleine Menge feingepulverter Rinde, wenigstens 1/4 Drachmen, wird zweimal nach einander 1/4 Stunde lang mit Wasser, das mit Salzsäure schwach sauer gemacht ist, ausgekocht, die Flüssigkeit auf einem Papierfilter abfiltrirt, und die rückständige Rinde mit warmem Wasser ausgewaschen. Die sämmtliche Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne abgedunstet, und der Rückstand dann wieder in wenigem, mit einigen Tropfen Salzsäure sauer gemachtem Wasser bei Digestionswärme aufgelöst. Hierbei bleibt viel sogenanntes Chinaroth ungelöst zurück, das abfiltrirt und ausgewaschen wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Eindampfen bis zu einem kleinen Volumen concentrirt, die Basen dann mit Ammoniak oder Natron ausgefällt, auf einem bei + 100° C. getrockneten und gewogenen Filtrum abfiltrirt, ein paarmal mit kaltem Wasser gewaschen, bei + 100° C. getrocknet und gewogen. Zur Auffindung und quantitativen Bestimmung von Cinchonin wird die Masse zuletzt mit Aether behandelt, welcher das Chinin aufnimmt, das Cinchonin aber ungelöst zurücklässt. Oder es wird, nach HENRY, die gewogene gepulverte Rinde zu wiederholten Malen durch Digestion mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt, der filtrirte Auszug genau mit Ammoniak neutralisirt und hierauf so lange mit frisch bereitetem Galläpfelaufgusse oder reiner Gerbesäurelösung versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Er wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Ist er gerbesaures Chinin, so enthält er nach HENRY, 27,6 Proc. Base, ist er gerbesaures Cinchonin, so enthält er 26,5 Proc. Base, Zahlen, die indessen noch der Bestätigung bedürfen. Man kann auch den Niederschlag noch feucht mit Kalkhydrat vermischen, damit im Wasserbade eintrocknen, dann die beiden frei gewordenen Basen mit kochendem Alkohol ausziehen, und durch Aether trennen.

Berücksichtigung verdient noch die gemachte Erfahrung, dass die Chinarinden durch sehr langes Liegen auffallende Einbusse ihres Gehaltes an Alkaloiden erleiden, wonach es scheint, dass die Alkaloide, die doch ihrer chemischen

Digitized by Google

Constitution nach als ziemlich fixirte Bestandtheile erscheinen, doch mit der Zeit eine allmählige Zersetzung erleiden. So lieferte eine wenigstens 80 Jahre alte abgeblasste rothe Chinarinde achtmal weniger Alkaloid als die mehr frischen Rinden.

Die Chinarinden sind als äusserst kräftige Heilmittel sehr geschätzt; sie werden häufig in der Abkochung verordnet. Diese enthält noch heiss, nach PELLETIER und CAVENTOU, ausser chinasaurem Cinchonin oder Chinin, noch fette Materie, Chinaroth, gerbestoffartigen Farbestoff, Gummi, Stärkemehl und chinasauren Kalk. Beim Erkalten fällt die Verbindung des Gerbestoffs mit dem Stärkemehle, da sie nur in heissem Wasser löslich ist, nieder, und nimmt zugleich einen Antheil der Pflanzenbasen, des Chinaroths und der fetten Substanz mit sich. Das Niederfallen des Cinchonins lässt sich dadurch einigermassen verhüten, dass man eine bedeutende Menge Wasser zur Auskochung anwendet, indem aus einer sehr verdünnten Auskochung beim Erkalten kein Cinchonin niederfällt, wohl aber die Verbindung des Gerbestoffs mit dem Stärkemehle. Ein hiervon durchs Filtriren befreites Decoct kann nun wieder eingedunstet werden, und ist dann, obgleich eben so wirksam, dennoch lange nicht so trübe, wie ein auf die gewöhnliche Art bereitetes. Kalien dürfen aber niemals den Abkochungen zugesetzt werden, weil sonst die Chinabasen niedergeschlagen werden. Ein Gleiches findet bei einem Zusatze von reiner Bittererde statt. Ein Säurezusatz, z. B. Citronensaft, ist aber bei den Abkochungen zu empfehlen, weil dadurch die Basen aus den Substanzen, welche sie umhüllen, ausgezogen werden. Nach HENRY und PLISSON (TROMMSD. N. J. XV. 2. S. 59) geht das Chinaroth mit den Alkaloiden eine unlösliche Verbindung ein, so dass das Chinaroth selbst dem sauren schwefelsauren Chinin einen Theil Chinin entzieht, und diese unlösliche Verbindung kann durch Wasser nicht zerlegt werden, daher die nach der Abkochung rückständige China noch immer einen bedeutenden Gehalt an Alkaloid behält und es lohnend ist, diese Rückstände mit Säure zu behandeln, um die Salzbasen auszuziehen. Das Chinadecoct ist nach ihnen anzusehen als eine Lösung der salzfähigen Basis mit mehreren Säuren verbunden, während zugleich Säure prädominirend bleibt; es enthält sowohl die Verbindung des auflöslichen rothen Farbestoffs (Gerbestoffs) als des unlöslichen Chinaroths mit Chinin reichlich.

Kommen China und Brechweinstein mit einander in Wechselwirkung, so verbindet sich die Gerbesäure der ersteren mit dem Spiessglanzoxyde des letzteren zu einer Verbindung, die nicht mehr brechenerregend ist, und die Chinabasen bleiben unverändert. Eine in einem angemessenen Verhältnisse bewirkte Mischung der China mit Brechweinstein wirkt daher nicht mehr brechenerregend, wohl aber fiebervertreibend.

Bisweilen wird auch die China mit Wein digerirt. Werden hierzu rothe Weine verwendet, so werden diese dadurch entfärbt. HENRY (SCHWEIGG. J. N. R. XV. 1825. S. 326) hat diesen Erfolg durch Versuche aufgeklärt, indem er schwefelsaures Chinin zu verschiedenen Weinen mischte. Der aus den entfärbten Weinen sich absetzende Niederschlag ist ein Chinintannat, in welchem das Chinin nicht durch einen bittern Geschmack erkannt werden kann, man mag es in Alkohol oder in Säuren auflösen. Am besten wird dieses Chinintannat dadurch zersetzt, dass man es mit essiggesäuertem Wasser und einer Auflösung von Gallerte sieden lässt, welche letztere mit Gerbesäure ein unauflösliches Tannat bildet, während das Chinin sich mit der Säure verbindet. Ist viel Säure im Ueberschusse, so tritt die Bitterkeit erst bei einem geringen Zusatze von Ammoniak hervor. Doch wird durch den Gerbestoff des Weins nicht alles Chinin gefällt, sondern ein Theil bildet mit der Schwefelsäure ein saures Salz und bleibt im Weine gelöst. Wird das schwefelsaure Chinin durch Gallustinctur gefällt,

Digitized by Google

so nimmt der Niederschlag im Entstehen etwas in der Tinctur befindliche freie Gallussäure auf, der grösste Theil der freien Säure bildet mit der Schwefelsäure und dem Chinin ein saures Salz. Denn reine Gallussäure schlägt das Chinin nicht nieder, die Gallustinctur wirkt also durch die in ihr enthaltene Gerbesäure. Die Gerbesäure ist demnach das empfindlichste Reagens für die Chinaalkalien, welches die einzigen Bestandtheile der Chinarinden sind, die durch Galläpfel gefällt werden.

Nach diesen interessanten Erfahrungen werden die weissen Weine den rothen zur Digestion der Chinarinden vorgezogen werden müssen, da durch den Gerbestoff der letztern das wirksame Princip der Rinde als unauflöslicher Niederschlag ausgeschieden wird. Selbst gegen die weissen Weine ist noch zu erinnern, dass nach der von Pelletier bestätigten Behauptung Laugier's auch der Weinstein das im Weine aufgelöste schwefelsaure Chinin fällt, mithin durch den auch im weissen Weine (vorzüglich dem Rheinweine) enthaltenen Weinstein weinsaure Alkaloide gefällt werden, welche als weisse, wenig lösliche Pulver zu Boden fallen.

Die China zeigt sich aber auch vorzüglich wirksam in Pulverform. Pelletier und Caventou erinnern hierbei, dass das zuerst abgestossene Pulver weniger Cinchonin als das spätere harzigere Pulver enthalte; es muss daher gleichförmig gemischt werden. Dieses Pulver muss fein und staubförmig sein, weil hierdurch seine Aufnahme in den Organismus erleichtert und befördert wird.

Eben so wird die China in einfachen und zusammengesetzten Tincturen, im Aufgusse und im Extracte verordnet.

Bei dem starken Verbrauche der Chinaalkaloide soll die China jetzt bisweilen mit solcher vermischt vorkommen, die schon mit Wasser und Säure ausgezogen, getrocknet und mit Chinapulver bestreut unter ungebrauchte China gemischt worden. Solche Stücke sind aber daran zu erkennen, dass sie, von dem Chinapulver befreit, und zwar bei allen Chinasorten, um vieles dunkler gefärbt, dass die weisslichen Flechten beinahe ganz verschwunden sind und dass sie einen starken salzigen Geschmack besitzen. Auch bemerkt man in den Rissen der Rinde Spuren eines Salzes, welche mit der Loupe noch deutlicher erkannt werden. Doch ist hier nicht ausser Acht zu lassen, dass der fasrige Splint der *China regia* an sich schon viele glasartig glänzende Punkte zeigt, welche hier also keinen Verdacht begründen.

* Cortex Culilabani. *Kulilabanrinde.*

Laurus Culilaban. Linn. *Der Kulilabanlorbeer. Der bittere Zimmtlorbeer.*
Synon. Cinnamomum Culitlawann Nees.
Abbild. Rumpf Herb. Amboin. II. Tab. 44. Hayne XII. 25.
Syst. sexual. Cl. IX. Ord. 1. Enneandria Monogynia. Pl. med. Suppl. IV.
Ord. natural. Laurineae.

Dieser ansehnliche Baum, der auf den Molukkischen Inseln, Amboina u. s. w. einheimisch ist, hat grosse, dreifach nervige, entgegengesetzte Blätter. Die Rinde kommt in flachen Stücken, die kaum gebogen, oft noch mit einigen Spuren der grauen runzligen Oberhaut, von welcher sie befreit worden, 1—2 Zoll breit und etwa ¼ Zoll dick sind. Die Farbe ist mehr oder weniger braun, die Structur faserig, der Geschmack sehr gewürzhaft, eigenthümlich, etwas nelkenartig, so auch der Geruch. Sie stammt jedoch, wie Blume nachgewiesen hat, von 3 verschiedenen Bäumen ab, welche Rumpf mit einander vermengt hat. (Dierbach in Annal. d. Pharm. 1837. XXI. S. 212.) Die Rinde von *Cinnamomum Sintoc* (Hayne XIII. 24.), welche untergemischt vorkommt, ist dicker und nicht

Digitized by Google

so dunkelbraun, auch von weniger aromatischem, aber mehr brennendem Geschmacke. (Vergl. Buchn. Repert. 1842. XXVII. 195.)

Schloss (Trommsd. N. J. VIII. 2. 1824. S. 106) erhielt geistige Auszüge von sehr angenehmem Geruche und bitterscharfem, gewürzhaftem Geschmacke. Das aus 6 Unzen Rinde abgeschiedene Harz wog 2 Drachmen 12 Gran, und hatte den Geruch und Geschmack der Tinctur, nur in einem höheren Grade. Die geistige Auflösung desselben röthete die Lackmustinctur. In Aether war das Harz nicht völlig löslich.

Ausserdem wurde aus den wässrigen Abkochungen durch Niederschlagung mit essigsaurem Bleioxyde u. s. w. eine braune Substanz erhalten, die für einen eigenthümlichen bittern Extractivstoff erklärt wird.

Bei der Destillation mit Wasser gaben 12 Unzen Rinde reichlich 1 Drachme eines ätherischen Oeles, von weisser oder hellgelber Farbe und einem eigenthümlichen Geruche, fast wie ein Gemisch aus Nelken- und Cajeputöl. (Hagen erhielt aus 3 Pfund Rinde nur 1½ Quentchen Oel.) Es ist schwerer als Wasser, wird aber durch rauchende Salpetersäure nicht entzündet, sondern unter heftiger Erhitzung in eine carmoisinrothe Flüssigkeit verwandelt, aus welcher Wasser einen harzartigen Stoff ausschied, welcher auf glühenden Kohlen den Geruch des Bernsteins verbreitete.

Der Gebrauch dieser Rinde in der Wassersucht und als magenstärkendes Mittel ist jetzt nur noch selten.

* Cortex Frangulae. *Faulbaumrinde.*

Rhamnus Frangula Linn. *Faulbaum.*
Abbild. Hayne V. 44. Pl. med. 364.
Syst. sexual. Cl. V. Ord. 1. Pentandria Monogynia.
Ord. natural. Rhamneae.

Ein in ganz Deutschland häufiger Strauch, der wegen des übeln Geruchs seiner Zweige den Namen Faulbaum erhalten hat, mit abwechselnden eiförmigen oder länglichrunden Blättern, weissen, büschelförmig stehenden Blüthen in den Blattwinkeln, und erst rothen, bei der Reife aber kohlschwarzen Beeren mit 2—3 Samen. Von *Rh. catharticus* (s. Baccae Spinae cervinae) unterscheidet sich der Faulbaum durch die nicht spinescirenden Aeste, durch die nicht ganzrandigen, nicht gesägten Blätter, durch die pentandrischen nicht tetrandrischen Blumen mit grössern, kurzgenagelten Blumenblättchen und mit einer schwach 2—3lappigen Narbe (nicht deutlich 4lappig mit zurückgebogenen Zipfeln).

Die Rinde ist dunkelgrün, mit weissen Punkten besetzt, und sondert man die Oberhaut davon ab, so sieht sie gelb und getrocknet braunroth aus. Sie besitzt keinen Geruch, aber einen bitterlich schleimigen Geschmack. Sie färbt das Wasser, den Speichel und Weingeist dunkelgelb.

Gerber (Brand. Arch. XXVI. 1.) hat diese Rinde chemisch untersucht und aus 1000 Gran der trocknen Rinde erhalten: ätherisches Oel, eine Spur; Blausäure, sehr wenig; Wachs 5; Chlorophyll 17,5; scharfen bittern Extractivstoff verbunden mit etwas Phyteumakolla, äpfels. und salzs. Kalke 46; Schleimzucker; gelben harzigen Farbestoff 80; veränderten Farbestoff 27; Eiweissstoff 18,6; Gummi mit etwas äpfels., salzs. und schwefels. Kali und Kalksalzen 85; Extractivstoff mit etwas Phyteumakolla, Zucker, äpfels. Kalke und salzs. Kali 45; phosphors. Kalk und etwas Alaunerde 21; äpfels. Kalk und Bittererde 20; moderartige Substanz (erst gebildet) 110; Gummi 145; Extractivstoff 75 (beide letztere durch Aetzlauge gewonnen); Holzfaser 266; Verlust 34. Die 266 Gran Faser

Digitized by Google

gaben 15,4 Gran Asche, welche aus kohlens., salzs., phosphors. und schwefels. Kali, kohlens. und phosphors. Kalke, kohlens. Bittererde, Thonerde, Kieselerde, Eisenoxyd und Manganoxyd bestand.

Der scharfe bittere Extractivstoff wird für den wirksamen Bestandtheil erklärt.

* Cortex Fraxini. *Eschenrinde. Hocheschenrinde.*

Fraxinus excelsior Linn. *Gemeine Esche.*

Abbild. Guimpel und Willd. Abbild. deutscher Holzarten II. 214.

Syst. sexual. Cl. XXIII. Ord. 2. Polygamia Dioecia.

Ord. natural. Oleinae Link et Hoffm.

Dieser Baum wächst durch ganz Europa, häufig in Deutschland, auch im nördlichen Asien, und macht als Zierde unserer Wälder den höchsten Bäumen den Rang streitig. Mit Schnelligkeit wächst die Esche aus dem Grunde der Thäler bis zum Gipfel der Berge, erreicht zuweilen eine Höhe von 130 Fuss und wird 2—300 Jahre alt. Ihre Nähe ist jedoch allen Vegetabilien schädlich und verderblich, welches man den giftigen Ausflüssen ihres Laubes zuschreibt. Die spanischen Fliegen pflegen sich auf diesem Baume sehr häufig einzufinden.

Die Rinde dieses bekannten Baumes ist rauh, rissig, zerbrechlich, auswendig von einer aschgrauen, ins Grüne spielenden Farbe, mit hellen, höckerigen Punkten besetzt und inwendig weissgelblich. Sie besitzt keinen Geruch, aber einen bittern, schleimigen, zusammenziehenden Geschmack. Der wässrige und geistige Auszug hat, gegen das Licht gehalten, eine blassgelbe Farbe, aber gegen einen dunkeln Körper gehalten erscheint er himmelblau. Die Rinde enthält Gerbestoff und giebt, sowie das Holz, mit Eisenvitriol eine schwarze Farbe. Nach Keller enthält sie eine (dem Salicin analoge) krystallisirbare Substanz, die in Wasser und Weingeist löslich, und von intensiv bitterm Geschmacke ist.

Zum arzneilichen Gebrauche zieht man die Rinde der älteren Aeste der der jüngeren Zweige vor und reinigt sie von der Oberhaut und den ihr anhängenden Moosen und Flechten. Sie gehört zu den adstringirenden Mitteln und ist als Chinasurrogat empfohlen worden, jedoch wenig mehr im Gebrauche.

In warmen Gegenden schwitzt aus der Rinde und den Blättern ein zuckerartiger Saft aus, der eine geringe Sorte von Manna giebt.

Das feste Holz dieses Baumes, das oft schön aderig und geflammt ist, wird von Tischlern und anderen Künstlern benutzt.

Cortex Fructus Aurantii. *Pomeranzenschale.*

(Cortex Pomorum Aurantii.)

[Citrus Aurantium L. Citrus vulgaris Dec. Aurantiaceae.]

Die Rinde der Frucht, aussen gelbbraun, innen schwammig weiss, von bitterem aromatischen Geschmacke und angenehmem Geruche.

Um das Pulver zu bereiten, muss sie von der inneren weissen Rinde gereinigt sein.

Citrus Aurantium L. *Pomeranzencitrone.*

Synon. Citrus vulgaris Dec.

Abbild. Plenck 780. Hayne XI. 28. Pl. med. 425. G. u. v. Schl. 74.

Syst. sexual. Cl. XVIII. Ord. 3. Polyadelphia Icosandria.

Ord. natural. Aurantiaceae Corr. Hesperideae Dec.

Digitized by Google

Ein schöner immergrüner Baum, dessen eigentliches Vaterland das südliche Asien ist, von wo er nach Europa und der neuen Welt verpflanzt worden, und zwar soll er 1520 zuerst nach Portugal gebracht worden sein. Jetzt wird er häufig in Portugal, Spanien, Italien, Sicilien und im südlichen Frankreich angebaut; in den nördlicheren Gegenden muss er in Gewächshäusern überwintert werden.

In den wärmeren Ländern ist er ein mehr oder minder ansehnlicher Baum mit starkem Stamme, dessen Holz sehr hart und gelblichweiss ist, mit schlanken biegsamen Aesten, die einen dichten, rundlichen Wipfel bilden. Die Blätter fast ganzrandig, länglich-spitz, mit breit geflügeltem Blattstiele, grossen, ganz weissen Blumen, die in wenig blüthigen Sträussern am Ende der Aeste stehen. Die Frucht kugelig, beerenartig (Pomeranzenfrucht) mit lederartig fleischiger Rinde, 7—12fächrig, die Fächer vielsamig, erfüllt mit saftigem Zellgewebe. Die Samen nach der Axe zu gelegen.

Durch die Cultur hat sich eine unzählige Menge von Spielarten gebildet, die von einigen Schriftstellern (besonders von Risso) mit Unrecht zu Arten erhoben sind. Wir unterscheiden hier 3 Hauptspielarten:

1) Die Orange, *Citrus Aurantium* Risso, Apfelsinenbaum. Blätter eiförmig-länglich, spitz, zuweilen gezähnelt, mit mehr oder weniger geflügeltem Blattstiele. Frucht vielfächrig, meist kugelig, rothgoldgelb, mit convexen Oelbläschen und reichlichem süssen Safte.

2) Die Pomeranze, *Citrus vulgaris s. Bigaradia* Risso. Blattstiel breiter geflügelt. Blumen grösser, wohlriechender. Die Frucht mehr ins Rothe ziehend; Oberfläche uneben, rauh; Oelbläschen concav; Saft bitter-sauer.

3) Die Bergamotte, *Citrus Bergamia* Risso. Blumen viel kleiner, aber eigenthümlich wohlriechend. Frucht fast birnförmig oder flachgedrückt, blassgelb, mit concaven Oelbläschen, und säuerlichem, angenehm aromatischem Safte.

Wir erhalten die Pomeranzenschalen in ziemlich harten, nicht sehr dicken, länglichen, spitzig eirunden Stücken, aus einer aussen dunkelgelben oder bräunlichen, mit vielen Löchern durchstochenen Rinde und einem innern weissen, mehr oder weniger dicken, etwas schwammigen Marke bestehend. Nur die äussere Rinde hat einen angenehmen gewürzhaften Geruch und einen aromatischen, erwärmenden, kräftig bittern Geschmack. Vom Marke befreit geben sie das Gelbe der Pomeranzenschalen (*Flavedo corticum Aurantii*).

Eine andere im Handel vorkommende Sorte sind die Curassaoschalen (*Cort. Curassao*), welche weit dünner sind, weniger Mark enthalten, brauner von Farbe, grösser und von einer kräftiger aromatischen Bitterkeit sind. Sie sollen aus der amerikanischen Insel Curassao kommen und von unreifen Früchten gesammelt werden; die häufig darunter vorkommenden grünen Schalen sprechen dafür.

Die Pomeranzenschalen verdanken ihre Wirksamkeit theils einem ätherischen Oele, theils dem vorzüglich kräftigen Extractivstoffe, der in Wasser und Alkohol von 80 Procent fast gleich auflöslich ist.

Der wässrige Aufguss ist gelb, die Abkochung rothgelb, von einem angenehmen bittern Pomeranzengeschmacke. Die oxydirten Eisenauflösungen verändern die Farbe in das Dunkelbraune; Leimauflösung bringt keine Trübung hervor. Galläpfeltinctur bringt nur eine schwache Trübung, salzsaures Zinn nur einen geringen lockern Niederschlag hervor; die Bleiauflösungen erzeugen einen reichlichern Niederschlag, sowie auch das oxydirte salpetersaure Quecksilber. Brechweinsteinauflösung verändert die Abkochung nicht; Säuren hellen die Farbe auf, Laugensalze machen sie dunkler. Eine Unze des von der weissen Substanz so viel als möglich befreiten Pomeranzengelben liefert etwas über 3 Quentchen

Digitized by Google

eines dunkelbraunen, sehr kräftig bitter und pomeranzenartig schmeckenden Extracts.

Der geistige Auszug verhält sich beinahe wie der wässrige, das geistige Extract ist etwas heller von Farbe als das wässrige, steigt von 4 Unze Schalen bis auf 8 Scrupel, und hat einen aromatischen, sehr kräftig bittern, angenehmen Pomeranzengeschmack.

Zum pharmaceutischen Gebrauche muss nur das Pomeranzengelbe genommen werden. Das davon bereitete Pulver giebt einen sehr kräftigen aromatischen Zusatz zu andern Pulvern; es muss in verkorkten Gläsern aufbewahrt werden. Beim Aufgusse vermeide man das Verflüchtigen der ätherischen Theile; sollen sie zu einem Decocte zugesetzt werden, so muss dies nur gegen das Ende geschehen. Kräftiger ist ein weiniger oder geistiger Auszug.

Auch die mit Zucker eingemachten Pomeranzenschalen geben ein angenehmes Magenmittel ab.

Cortex Fructus Citri. *Citronenschale.*
(Citrus Limonum Dec. Aurantiaceae.)

Citrus medica Linn. *Gemeine Citrone.*
Citrus Limonum Dec.
Abbild. Plenck 579. Hayne XI. 27. Pl. med. 424. G. u. v. Schl. 70.
Syst. sexual. Cl. XVIII. Ord. 3. Polyadelphia Icosandria.
Ord. natural. Aurantiaceae.

In den ältesten Zeiten hiess die Citrone der medische Apfel, später der assyrische Apfel und zuletzt Kitrion, woraus Citrone gemacht worden ist. Zu den Zeiten des Plinius konnte man in Italien den Citronenbaum noch nicht im freien Felde ziehen, ja er gedieh damals kaum bei der sorgfältigsten Wartung in Kästen, in denen man ihn aus seinem Vaterlande kommen liess. Hundert Jahre nach Plinius, zu den Zeiten des Palladius, wuchs er schon auf freiem Felde um Neapel und in Sardinien, allein die Frucht war noch nicht so veredelt, dass sie auch hätte können gegessen werden. Erst abermals hundert Jahre später, zu den Zeiten des Athenäus, war die Citrone essbar geworden.

Das Vaterland des Citronenbaums ist ursprünglich Asien; jetzt wird er überall cultivirt, wo ihm das Klima zusagt, besonders im südlichen Europa. Er ist ein Baum, der höher wird als der Pomeranzenbaum, mit aufrechtem Stamme, mit zahlreichen, eckigen, oft violetten, besonders im wilden Zustande dornigen Zweigen. Die Blattstiele ungeflügelt, nackt oder schmal gerandet. Die Blätter länglich, spitz, blasser grün als die Pomeranzenblätter. Die Blumen weiss; die Kronenblätter an der äussern Seite gefärbt (röthlich). Die Früchte von demselben Bau wie die Pomeranze (s. *Cortex Fructus Aurantii*), aber länglich, mit vorstehender Endwarze, mit sehr saurem oder säuerlichem Safte. — Man unterscheidet hier zwei Hauptformen, die von Einigen als Arten angesehen werden:

1) *Citrus Limonum* Risso. Mit langen, ruthenartigen, oft dornigen Zweigen, gelblichgrünen, elliptisch-länglichen, meist gezähnten Blättern mit durchscheinenden Oelpunkten auf einem schmalgerandeten Blattstiele eingelenkt. Blumenkrone aussen roth; Staubfäden weiss, etwa 35 (weniger als in der folgenden Form). Frucht weniger gross, hellgelb, meist länglich, mit dünner runzliger oder gefurchter Rinde, concaven Oelbehältern, wässrigem sehr saurem Safte.

2) *Citrus medica* Risso. Kürzere steifere Zweige, im Allgemeinen schmalere und mehr gezähnte Blätter, ungerandete Blattstiele; aussen violette Kronenblätter,

Digitized by Google

zahlreichere Staubfäden, grössere, dickere, fleischigere Früchte, mit mehr warziger oder gefurchter, sehr dicker aber zartfleischiger Rinde und säuerlichem oder süsslichem Safte.

Die Früchte, die als Citronen in den Handel kommen, werden vor ihrer völligen Reife abgenommen.

Die im Handel vorkommenden Citronenschalen (*Cortices Citri*) sind die getrockneten Schalen dieser Früchte. Sie sehen dunkelbräunlichgelb aus, sind inwendig noch mit dem weissen markigen Theile versehen, von angenehmem Geruche, der jedoch geringer ist als im frischen Zustande, und von bitterlichem, balsamisch erwärmendem Geschmacke. Wenn sie zum medicinischen Gebrauche gezogen werden sollen, was jedoch selten der Fall ist, so müssen sie, wie die Pomeranzenschalen, von dem kraftlosen Marke befreit werden und geben dann das Gelbe der Citronenschalen (*Flavedo Corticum Citri*), wobei man darauf zu achten hat, dass die Schalen nicht schwarzgefleckt, wurmstichig und veraltet sind. Die Wirksamkeit derselben scheint vom ätherischen Oele abzuhängen. Wasser und Weingeist ziehen ungefähr gleichviel Extract von gelbbrauner Farbe aus, nämlich aus einer Unze des von dem schwammigen Marke so viel als möglich befreiten Gelben zwei Quentchen.

Aus den Kernen der Citronen und Apfelsinen ist eine krystallinische neutrale Substanz dargestellt worden, die den Namen Limon erhalten hat; sie ist wahrscheinlich in den Samen aller Aurantiaceen enthalten. (Journ. f. prakt. Chem. 1844. XXXIII. 51).

Von dem Citronenbaume hat man, wie erwähnt, durch Cultur viele Varietäten erhalten, welche sich durch die Gestalt, den Geruch und Geschmack der Früchte und zuweilen auch durch die Form der Blätter von einander unterscheiden. Die Limonien sind kleiner, länglicher, haben eine dünnere Schale und ein saftiges, mehr saures Fleisch; sie werden, nachdem sie 40 Tage hindurch mit Seewasser übergossen gehalten worden, eingesalzen verschickt. Auch der Saft derselben, der zugleich saurer als der Citronensaft ist, wird unter dem Namen Limoniensaft aus Indien gebracht. Die Citronaten haben ein festes, süsses, essbares Fleisch. Wenn diese zerschnitten und unter gehörigen Handgriffen mit Zucker eingemacht worden, so geben sie den sogenannten grünen Citronat oder Sukade (*Confectio carnis Citri, Succata, Citronata*), der inwendig klar und durchsichtig, oben mit einer dunkelgrünen Rinde, unten mit einer Kruste von candisirtem Zucker bedeckt, trocken und ohne alle schwarze Flecken sein muss. Er wird von Italien und dem südlichen Frankreich verschickt.

Eine andere Varietät giebt nach Risso (Geiger's Magazin. Mai 1825. S. 449) Früchte von 8 Kilogrammen. Ebendaselbst findet man auch die verschiedenen officinellen Arten der Gattung *Citrus* von Dierbach abgehandelt.

*Cortex Geoffroeae. *Geoffröenrinde.*

Es giebt zwei Arten Geoffröenrinde, nämlich die Surinamische, *Cortex Geoffroeae Surinamensis*, und die Jamaicanische, *C. Geoffroeae Jamaicensis*, welche nachstehenden Pflanzen zugeschrieben werden.

Andira retusa Humb. Bonpl. et Kunth. β Surinamensis DeC. prodr.

Synon. Geoffroea surinamensis Bondt. Monogr. *Surinamischer Wurmrindenbaum. Surinamische Geoffröa. Surinamischer Kohlbaum.*

Abbild. Pl. med. 339. G. u. v. Schl. 282.

Syst. sexual. Cl. XVII. Ord. 3. Diadelphia Decandria.

Ord. natural. Leguminosae. Trib. Geoffroeae DeC.

Digitized by Google

Das Vaterland dieses Baumes ist Surinam, wo er die höher liegenden Wälder und einen sandigen Boden liebt. Der Stamm wird mehrere Klafter hoch, einige Spannen dick und ist mit einer glatten Rinde, aus der sich bei der Verwundung ein rother harziger Saft ergiesst, bekleidet. Die Aeste sind zahlreich, lang und abstehend. Das Holz ist fest, gelblichbraun. Die Blätter sind ungleich, unpaarig-gefiedert, 9—11 Blättchen, die Fiederblättchen ungefähr 2 Zoll lang und 1 Zoll breit, elliptisch, mit stumpfer oder zurückgedrückter Spitze, oben dunkelgrün, glänzend, unten blassgrün. Die Blüthen bilden ansehnliche, aufrechte, zweitheilige, sehr ästige Trauben, sind hochroth, geruchlos, aber reich an Honig. Der Kelch glockenförmig glatt, die schmetterlingsförmige Blumenkrone dreimal länger als der Kelch. Die Frucht ist eine feste, fleischige, auf der einen Seite flache, am Rande mit einer Längsfurche bezeichnete, ovale, steinfruchtartige, bei der Reife in 2 Klappen aufspringende, einsamige Hülse.

Die frische Rinde kommt nach BONDT in ziemlich schweren, ungefähr einen Fuss langen und einige Linien dicken Stücken, doch verschieden nach der Verschiedenheit des Alters des Baumes oder der Aeste, von denen sie genommen ist, vor. Sie ist gewöhnlich mit grauen Flechten bedeckt, welche die rothe Farbe der Epidermis verhüllen; unter dieser erscheint die Rindensubstanz faserig, zähe, aber dicht, rostfarbig mit dunklern oder hellern Stellen gemischt. Auf dem Querschnitte ist sie glänzend; das Pulver derselben ist blass zimmtfarbig. Die Rinde besitzt im frischen Zustande einen unangenehmen Geruch, der sich beim Trocknen verliert, der Geschmack ist schwach bitter, etwas herb und kräftiger in der innern (Bast-) Lage der Rinde. (NEES v. ESENBECK hält es für wahrscheinlicher, dass die sogenannte Surinamische Rinde, wie sie jetzt im Handel vorkommt, von der *Geoffroea inermis* Sw. als von *G. surinamensis* abstamme, und auch Herr BATKA hat mir schriftlich seine Zweifel über diesen Gegenstand mitgetheilt, und er ist gleichfalls geneigt, die Surinamische Rinde der *Geoffroea inermis* zuzuschreiben.)

Die erste Nachricht von dieser Rinde ertheilte MACARI, ein amerikanischer Priester, der zugleich Arzt war, im Jahre 1770.

Das über diese Rinde abgezogene Wasser hat einen faden Geschmack, ist ein wenig weiss trübe, doch ohne Spur von Oel, und riecht widerlich. Der wässrige Auszug sieht rothbraun aus, schmeckt ekelhaft, herb bitter und trübt sich beim Erkalten. Um alles Auszugsfähige auszuziehen, muss man die Rinde wenigstens mit 16—24 Theilen Wasser zwei Stunden kochen. Nach BONDT liefern 8 Unzen Rinde 10 Quentchen wässriges herb-bitteres, honigdickes, gelbrothes Extract. Beim Einkochen desselben will er den Geruch nach bittern Mandeln bemerkt haben, und er erhielt dabei noch 3 Quentchen, wahrscheinlich harziger Theile, in abgenommenen Häuten. Mit Weingeist erhielt er aus einer gleichen Menge eine dunkelrothe Tinctur, welche 1 Quentchen und 24 Gran zerreibbares bitterschmeckendes Harz lieferte. TROMMSDORFF (J. I. 2. S. 123) kochte 4 Unzen Rinde wiederholt mit Wasser, wodurch sie eine halbe Unze verlor; durch nachherige Behandlung mit Alkohol verlor sie noch 1 Quentchen, die 3 Unzen 3 Quentchen holziger Rückstand gaben verbrannt 40 Gran Asche, die aus Kali, schwefels. und salzs. Kali, Kalk und Kieselerde bestand.

HÜTTENSCHMIDT (aus dessen Inauguraldissertation in GEIG. Magaz. II. 7. 1824. S. 283) hat einen besondern (noch mit Essigsäure verbundenen) Stoff dargestellt und ihn Surinamin, Surinamstoff genannt. Dasselbe krystallisirt aus der wässrigen Lösung in einer glänzenden, weissen, voluminösen, baumwollenartigen Masse, ist geschmacklos, in Wasser und Weingeist löslich; die Lösung reagirt weder sauer noch alkalisch. Mit Säuren geht es krystallisirbare Verbindungen ein. Statt der Benennung Surinamin ist als passenderer Name Geoffroïn in

Digitized by Google

Vorschlag gebracht. WINCKLER (Jahrb. f. prakt. Pharm. 1839. 157.) hat ebenfalls das Surinamin dargestellt und sein chemisches Verhalten geprüft. Als Bestandtheile der Rinde werden von HÜTTENSCHMIDT angegeben: Surinamin; oxydirter Gerbestoff; eisengrünender Gerbestoff; Stärke; Gummi; Aepfelsäure und oxalsaurer Kalk. Beim Einäschern gaben 20 Th. Rinde 0,84 Asche, welche enthielt: kohlens., salzs. und phosphors. Kali 0,42; phosphors. Kalk und Eisenoxyd 0,06; kohlens. Kalk 0,59; Magnesia 0,03; Kieselerde und Manganoxyd 0,03.

**Andira inermis HUMB. BONPL. et KUNTH.

Synon. Geoffroea inermis Sw. *Wehrlose Geoffröa. Jamaikanischer Wurmrindenbaum.*

Abbild. Pl. med. 338.

Classe und Ordnung wie bei der vorigen.

Es ist ein Baum von mittlerer Grösse, der in den Wäldern des westlichen Theils von Jamaika, und zwar an den Ufern der Flüsse einheimisch ist. Seine Rinde ist bläulichgrau. Unterscheidet sich übrigens von der vorhergehenden Pflanze durch 13—15 länglich-eiförmige, zugespitzte Fiederblättchen und durch die rostbraune Behaarung des Kelches.

Die Rinde dieses Baumes (*Cortex Geoffroeae Jamaicensis, Cortex Cabbagii*) wurde zuerst durch die Engländer, und besonders 1777 durch WRIGHT als ein kräftiges Wurmmittel bekannt. Nach WRIGHT kommt sie bald in flachen, bald in zusammengerollten, selten über eine Linie dicken Stücken von etlichen Zollen bis einen Fuss Länge vor, ist aussen grau, auf der innern Seite schwarz und gefurcht, hat einen faden, schleimigen, bitterlichen Geschmack und einen widrigen, bei der trocknen Rinde besonders beim Pulvern und beim Uebergiessen mit siedendem Wasser bemerklichen Geruch. Das darüber abgezogene Wasser soll einige Schärfe und einen widrigen Geruch haben. Die Abkochung mit Wasser sieht braun aus und liefert etwas über den sechsten Theil an gummigem, mildbitterm, der geistige weingelbe Auszug aber $^1/_{12}$ ausserordentlich bitteres, anhaltend fast wie Pfeffer beissendes Extract.

Die vor mir liegende Jamaikanische Wurmrinde, von Herrn BATKA erhalten, ist aussen blaulichgrau, hin und wieder mit Flechten besetzt, unter der Epidermis sogleich in ein frisches Gelb übergehend, welches bei dem innern Theile der starken Spintlage etwas ins Bräunliche übergeht. Diese Spintlage ist sehr faserig, daher die Rinde wohl in die Länge splittert, aber nicht in die Quere bricht. Der Geschmack ist kräftiger, bitterer als bei der surinamischen Rinde. Diese Rinde findet sich auch in GÖBEL's Waarenkunde von KUNZE, Bd. I. S. 203 beschrieben, und ist wahrscheinlich dieselbe, mit welcher TROMMSDORFF, sowie BUCHNER (dessen Repert. 1836. IV. S. 159 u. 164) Versuche angestellt haben.

Auch die Jamaikanische Wurmrinde wurde von HÜTTENSCHMIDT chemisch zerlegt und gleichfalls ein eigenthümlicher Stoff, Jamaicin, erhalten. Dasselbe krystallisirt in Quadrattafeln, ist undurchsichtig, gelb wie Gummigutt. In Wasser sind die Krystalle leicht auflöslich, etwas schwieriger in Weingeist. Die Lösung verändert weder Lackmus- noch Kurkumepapier. Mit mehreren Säuren bildet es krystallisirbare, gelbgefärbte, lösliche, bitterschmeckende Verbindungen, womit WINCKLER's Versuche (a. a. O.) im Allgemeinen übereinstimmen. Als zweckmässigere Benennung ist Cabbagin vorgeschlagen worden. Als Bestandtheile der Rinde werden angegeben: Jamaicin (Cabbagin); ein färbender Stoff; Gummi; Stärke; Wachs; Harz. 20 Th. Rinde gaben beim Einäschern 0,68 Th. Asche, welche aus kohlens. und wenig salzs. und schwefels. Kali 0,40; kohlens.

Digitized by Google

0,40 und phosphors. Kalke 0,44; wenig Magnesia 0,02 und Kieselerde 0,04 und einer Spur Eisenoxyd bestand.

Bei den mit den beiden entdeckten Stoffen angestellten Versuchen zeigten 2 Gran essigsauren Surinamins auf eine Taube und einen Sperling gar keine Wirkung, wogegen eben so viel Jamaicin diese Thiere unruhig, zitternd machte und nach einer kleinen halben Stunde heftig abführte. Hiernach wäre diejenige Rinde, welche im Handel gewöhnlich als Jamaikanische Geoffröa vorkömmt, für die wirksamere zu halten, wofür auch der kräftigere Geschmack zu sprechen scheint.

Cortex Hippocastani. *Rosskastanienrinde.*

Aesculus Hippocastanum LINN. *Gemeine Rosskastanie.*
Synon. Hippocastanum vulgare GAERTN.
Abbild. HAYNE I. 42. Pl. med. 375. G. u. v. SCHL. 85.
Syst. sexual. Cl. VII. Ord. 1. Heptandria Monogynia.
Ord. natural. Acera Juss. gen. Hippocastaneae DEC.

Dieser Baum, welcher über 100 Jahre alt wird und sich zu einer Höhe von wenigstens 60 Fuss erhebt, soll ursprünglich in den gemässigten Gegenden Asiens, namentlich im nördlichen Persien zu Hause sein. Jetzt ist er in dem grössten Theile Europa's einheimisch und wir finden keinen Baum, der, besonders zur Zeit der Blüthe, mit ihm verglichen werden könnte. Seine zahlreichen, schönen, auf weissem Grunde rosenfarbig und gelb gefleckten Blumen, die sich an den Spitzen der Zweige in grossen, aufrechten, pyramidenförmigen Trauben aus der ausgebreiteten, buschigen, schattenreichen Krone erheben, gewähren einen sehr angenehmen Anblick.

Die officinelle Rinde wird im Frühjahre gesammelt, weder von zu alten, noch von zu jungen Aesten und von dem noch anhängenden Splinte gereinigt. Sie ist leicht, zähe, auswendig mit einer graubraunen, hin und wieder mit zarten Flechten besetzten Oberhaut bekleidet, wodurch sie ein der Chinarinde entfernt ähnliches Ansehen bekommt; inwendig ist sie weissgelb oder röthlich angelaufen. Ihr Geschmack ist bitter und sehr zusammenziehend; ihr Geruch angenehm und besonders bemerkbar, wenn sie gekocht wird. Die Rinde ist wegen ihrer zähen Beschaffenheit schwer zu pulvern.

Die wässrige Abkochung erscheint, so lange sie warm ist, gelbbraun, erkaltet aber blässer und trübe. Diese sowohl als die geistige Tinctur und die Auflösung des Extracts changiren, mit vielem Wasser verdünnt und gegen einen dunklen Körper gehalten oder von oben herab gesehen, himmelblau. Diese Eigenschaft verschiedener Stoffe, die Farbe zu changiren, wie man es z. B. bei dem rothen Steinöle, bei der Auflösung des sauren schwefelsauren Chinins und der Quassiatinctur (KASTN. Arch. VIII. S. 84) bemerkt, schreibt Herr RAAB (KASTN. Arch. X. S. 424) einem eigenthümlichen vegetabilischen Stoffe zu, den er Schillerstoff nennt und der unbezweifelt auch in dieser Rinde vorhanden sein müsste, und der dadurch rein dargestellt werden kann, dass man die Rinde wiederholt mit kaltem destillirten Wasser auszieht, den Auszug mit Bleizuckerlösung fällt, das überschüssig zugesetzte Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt die filtrirte Flüssigkeit gelind, unter der Siedehitze, zur Syrupsconsistenz abdampft und sie dann einige Tage bei Seite stellt, wo sie zu einer braunen, mit weissen Körnchen durchmengten Masse erstarrt, dass man diese Masse dann mit kaltem destillirten Wasser anrührt und die weissen Körner, welche den Schillerstoff darstellen, auf einem Filtrum sammelt. Man hat diese Substanz dann Polychrom, auch Aesculin genannt, und verschiedene Methoden zur

Digitized by Google

Darstellung derselben angegeben. So giebt JONAS (Annal. d. Pharm. 1835. XV. S. 266) an, dass man das Aesculin am reichlichsten aus der im März vor dem Aufbrechen der Knospen gesammelten Rinde dadurch erhalte, dass dieselbe mit Wasser infundirt, das daraus erhaltene Extract mit Alkohol von 75 Proc. erschöpft, die Auflösung abgedampft und das Extract in der 6fachen Menge Aetzammoniak aufgelöst wird. Diese Lösung übersättigt man mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch das Schillern verschwindet, setzt dann wieder Ammoniak zu, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirt und wieder schillert. Ist nicht zu viel Ammoniak hinzugesetzt, so setzt sich ein starker Niederschlag ab (überschüssiges Ammoniak kann durch Erwärmen entfernt werden). Man filtrirt und wiederholt das Verfahren noch 1 bis 2 Mal, bis man eine weingelbe Flüssigkeit hat. Diese dampft man bis auf $^2/_3$ ab und setzt Leimlösung zu. Der geringe Niederschlag wird schnell abfiltrirt, da die Ausscheidung des reinen Aesculins in weissen Körnern schnell beginnt; die Mutterlauge kann noch abgedunstet und mit ammoniakhaltigem Aether ausgezogen werden. Reines Aesculin darf Goldlösung nicht trüben und mit schwefels. Eisenoxydul auch nach längerer Zeit keinen grünen Niederschlag geben. Aus einer geistigen Lösung hat JONAS einmal in Jahresfrist das Aesculin in rhombischen Krystallen erhalten. Nach J. B. TROMMSDORFF (Annal. d. Pharm. XIV. 1835. S. 189) besteht das beste Verfahren darin, dass 10 Pfund gepulverter Rinde mit der sechsfachen Menge Alkohol von 80 Proc. übergossen, anfangs gelinde digerirt, dann bis zum Sieden erhitzt werden, worauf man die Flüssigkeit noch warm abseiht und dieses Verfahren mit der Hälfte Alkohols wiederholt. Von den klar filtrirten Tincturen wird so viel Alkohol abgezogen, dass der Rückstand noch etwa den achten Theil des anfänglichen Volumens beträgt, den man nun mehrere Wochen lang in einer offenen Schale stehen lässt. Das unreine Aesculin, welches sich abgesondert hat, wird durch eiskaltes Wasser möglichst ausgeschlämmt von anhängenden färbenden pulverartigen Theilen und von der extractförmigen Masse, dann in möglichst kleinster Menge ätherhaltigen Alkohols siedend aufgelöst, woraus es sich nach dem Erkalten ausscheidet, und zwischen Druckpapier gepresst, was man so oft wiederholt, bis es ganz farblos geworden ist. Die abfallenden Flüssigkeiten werden mit einer Auflösung von Hausenblase oder hellem Tischlerleim gefällt, die sich ausscheidende braune Masse mit heissem wässrigen Alkohol ausgeknetet, die Flüssigkeiten eingeengt, stehen gelassen und damit wie vorhin verfahren.

Das reine Aesculin ist durchaus farblos und bildet ein sehr lockeres Pulver; bei sehr langsamer Erkaltung einer geistigen Auflösung scheidet es sich in kleinen zusammengehäuften Körnchen aus, die unter starker Vergrösserung als aus zarten nadelförmigen Krystallen bestehend erkannt werden. Der Geschmack ist bitterlich, der Weidenrinde etwas ähnlich. Geruch fehlt. In kaltem Wasser ist es wenig, in kochendem leicht löslich. 1 Th. Aesculin macht 1,500,000 Theile Wasser noch schillernd. Ist auch in Alkohol löslich, nicht in Aether. Das Schillern der wässrigen Lösung wird durch Säuren aufgehoben, durch Alkalien wieder hervorgerufen und verstärkt. In der wässrigen Auflösung reagirt das Aesculin auf Lackmustinctur wie eine Säure und färbt sie bleibend roth. Nach H. TROMMSDORFF's Analyse ist das Aesculin $C^9H^9O^5$ = 1167,654, und besteht hiernach aus 52,370 Kohlenstoff, 4,809 Wasserstoff und 42,821 Sauerstoff; die Analyse hatte gegeben: 52,452 Kohlenstoff, 4,876 Wasserstoff und 42,672 Sauerstoff.

Aus den Rosskastanien hat FREMY (Pharm. Centralbl. 1835. S. 374) ein Aesculin ausgeschieden, welches durch Säuren wie durch Aetzkali in eine eigenthümliche Säure, die Aesculinsäure, umgewandelt wurde.

PELLETIER und CAVENTOU (TROMMSD. N. J. VI. 1. S. 113; BUCHN. Repert. XII.

Digitized by Google

217; Berl. Jahrb. XXIV. 1. 77) konnten bei Untersuchung der Rinde keine Pflanzenbase entdecken. Sie erhielten: grünliches fettes Oel; röthlichbraune harzige Materie; rothen Farbestoff; gelben, schwach bittern Farbestoff; eisengrünenden, den Brechweinstein nicht fällenden Gerbestoff; Gummi; Holzfaser und etwas freie Säure, die mit Bittererde ein wenig in Wasser, nicht in Weingeist lösliches Salz bildet.

Du Menil hat durch eine sorgfältige Analyse (Trommsd. Taschenb. 1824. S. 1) gleichfalls kein Alkaloid darstellen können, sondern als Bestandtheile von 16 Unzen Rinde erhalten: Hartharz 1 Unze 20 Gran; Gerbestoff 2 Unz. 7 Drachmen; gerbestoffhaltigen Dicksaft 1 Unze 6 Dr.; bittern Dicksaft 4 Dr.; Pflanzenfaser 10 Unzen 3 Dr. 30 Gr. Diese letztere gab durch Verbrennung 270 Gran Asche, welche mit kaltem Wasser ausgezogen 8 Gran kohlens. Kali, und hierauf mit Salzsäure ausgezogen 44 Gran Kieselerde hinterliess. Die salzsaure Auflösung mit Ammoniak versetzt liess, ausser weniger Thonerde, 15 Gran phosphors. Kalkerde mit 206 Gran kohlens. Kalk fallen.

Die Rosskastanienrinde wird in der Abkochung verordnet.

Cortex Mezerei. *Seidelbastrinde.*

(Daphne Mezereum L. Thymelaeae.)

Eine Rinde in verlängerten, dünnen, sehr zähen Stücken, die äussere Rinde grünlich-braun, die innere oder der faserige Bast gelblich, mit glatter Innenfläche, von sehr scharfem Geschmacke. Sie werde im Frühlinge von dem Stengel des in Deutschland auf Anhöhen häufigen Strauches gesammelt.

Daphne Mezereum L. *Der gemeine Seidelbast oder Kellerhals.*

Abbild. Plenck 302. Hayne III. 43. Pl. med. 125. G. u. v. Schl. 15. Brandt u. Ratzeb. Deutsche Giftgew. 8.

Syst. sexual. Cl. VIII. Ord. 1: Octandria Monogynia.

Ord. natural. Thymelaeae.

Dieser kleine Strauch wächst fast durch ganz Deutschland und in mehreren andern Ländern des nördlichen Europa, auch im nördlichen Asien, sehr häufig in schattigen, bergigen Wäldern oder Laubhölzern. Seiner schönen blassrothen und angenehm riechenden Blüthen wegen wird er auch in Gärten gezogen.

Die Stengel sind aufrecht, ästig, 2—4 Fuss hoch und mit einer bräunlichen oder grünlichen Rinde bedeckt. Die Blätter, welche erst nach der Blüthe erscheinen, stehen anfangs büschelweise, dann abwechselnd, sind fast 2 Zoll lang, lanzettförmig, von blassgrüner oder gelblichgrüner Farbe, ganzrandig und am Grunde etwas verschmälert. Die Blüthen sind ungestielt, sitzen zu 2, auch 3 zusammen auf den vorjährigen, nur an der Spitze später mit neuen Blättern gekrönten Aesten, und haben eine einblättrige, trichterförmige, pfirsichblüthrothe und wohlriechende Blumenhülle (Kelch Juss.). Die Frucht ist eine rundliche saftige Beere, von der Grösse einer Johannisbeere, und zur Zeit der Reife von lebhaft rother Farbe; sie enthält unter einer braunen, streifigen und zerbrechlichen Schale einen öligen, gelben und ausserordentlich scharfen Kern.

Die Blüthezeit dieses Strauches ist im Februar bis April. Die Früchte reifen im Juni bis August.

Es giebt eine Varietät mit weissen Blumen und gelben Beeren.

Wurzel, Rinde, Blätter und Beeren sind bei den verschiedenen Seidelbast-

Digitized by Google

arten von einer brennenden Schärfe und erregen, auf die Haut gelegt, Röthe und Blasen. Die Beeren von *Daphne Laureola* (PLENCK 303. HAYNE III. 44. Pl. med. 126. BRANDT und RATZEB. 9. A.), unter dem Namen Kellerhalskörner, Seidelbastbeeren, Kellerhalssamen (*Baccae seu Semina Coccognidii s. Coccumgnidii, Grana Gnidii, Cocci Gnidii*) sind rund, getrocknet ist die Schale, welche den Kern enthält, braun, streifig und zerreiblich. Ein unvorsichtiger Genuss derselben erregt heftiges Erbrechen, Entzündung der Eingeweide, welche selbst den Tod nach sich zieht. LINNÉ sah von 12 Samenkörnern ein Mädchen sterben; 6 sollen nach ihm einen Wolf tödten, wogegen MILLER versichert, dass die Beeren von einigen Vögeln begierig verzehrt würden. Die Weiber in Sibirien sollen, um sich zu schminken, die Wangen mit den rothen Beeren reiben, wovon sie anschwellen und eine Entzündungsröthe bekommen. Bei der Wurzel sitzt die Schärfe in der Rinde, welche mit der Rinde des Stammes und der Aeste übereinstimmt; der innere holzige Theil ist ohne Schärfe. Nach HAGEN's Erfahrung bringt auch der Genuss der Blumen kleinen Vögeln, als Hänflingen, Canarienvögeln u. s. w., den Tod; die Blätter aber werden von Ziegen und Schafen gefressen.

Die officinelle Seidelbastrinde, von dem Stamme und den Aesten gesammelt, besteht aus langen, flachen oder meistens zusammengerollten Stücken, von der Dicke eines Pfeifenstieles bis zu der eines Fingers. Die Rinde selbst ist dünn, leicht, etwas gestreift, auswendig mit einem grünlichen Oberhäutchen bedeckt, worunter eine dunkelgrüne Substanz befindlich ist, inwendig besteht sie aus einem gelblichweissen, zähen, faserigen Baste. Sie hat keinen Geruch, aber einen höchst brennend scharfen Geschmack, der sich erst nach einiger Zeit beim Kauen entwickelt, lange anhält und eine Unempfindlichkeit der Zunge zurücklässt. Frisch, oder wenn sie trocken ist, in Essig aufgeweicht und auf die Haut gelegt, erregt sie Röthe und zieht Blasen.

LARTIGUE (TROMMSD. J. XVIII. 1. S. 430) erhielt durch Ausziehung des wässrigen Extracts der Rinde mit Aether eine gelbe, sehr scharfe Materie, welche auf der Haut Blasen zog. Auch dem Olivenöle theilte dieses Extract eine bedeutende Schärfe mit, machte es grünlich und dickflüssiger. Aether sowohl als Essig entzogen der Rinde das scharfe Princip, wurden dabei grünlich gefärbt und die mitgetheilte Schärfe stand mit der Intensität der Färbung im Verhältnisse.

VAUQUELIN, der schon im Jahre 1808 bei der Untersuchung der *Daphne alpina* (BRANDT und RATZEBURG D. Giftgew. Taf. 18) und *D. Gnidium* (HAYNE III. 45) eine alkalische Materie bemerkt hatte, welche er als einen sehr flüchtigen Stoff von sehr anhaltend scharfem Geschmacke bezeichnete und Daphnin nannte, giebt (Berl. Jahrb. XXVI. 2. 1825. S. 60) zwei Verfahrungsarten an, um das Daphnin im Zustande der Reinheit zu erhalten:

1) Auf 1 Pfund getrockneter Seidelbastrinde giesst man 4 Pfund kochenden Wassers und setzt das Gemisch einige Stunden einer Wärme von 60—70° aus. Man drückt hierauf die Flüssigkeit aus und destillirt, nachdem man sie mit etwas Kalk, Kali oder auch Bittererde versetzt hat, sie so lange als es möglich ist, ohne dass der Rückstand brenzlich wird. Man erhält auf diese Art eine wasserhelle Flüssigkeit, die sehr scharf ist und diese Wirkung vorzüglich in der Kehle äussert, die Nase stark reizt, die blaue Farbe des durch Säure gerötheten Lackmuspapiers schnell wieder herstellt u. s. w. Will man diesen Stoff in einem Zustande von grösserer Concentration haben, so kann man nach obiger Angabe bereiteten wässrigen Auszug mit Schwefelsäure mischen, bis diese merklich vorsticht, dann denselben bis auf den vierten oder achten Theil seines früheren Umfanges verdampfen, mit Bittererde im Ueberschusse versetzen und im

Digitized by Google

Wasserbade bis zur Trockne abziehen, wobei man jedoch Sorge tragen muss, dass die Vorlage stets hinlänglich kalt sei. Auf diese Weise erhält man ein 4 bis 8 Mal stärkeres Destillat.

2) Man übergiesst 1 Th. Seidelbastrinde mit 4 Th. reinen starken Weingeistes und setzt dieses Gemenge in einem verschlossenen Gefässe 3—4 Stunden lang einer Wärme von 36° aus. Man giesst hierauf die braune Tinctur ab, destillirt den Weingeist ab, scheidet die zurückbleibende Flüssigkeit von dem während der Destillation abgeschiedenen Harze und wäscht das letztere mit heissem Wasser aus, welches man der übrigen Flüssigkeit hinzusetzt. Das Harz enthält noch eine grosse Menge des scharfen Princips; man muss es daher bis zum Schmelzen unter mit Schwefelsäure gesäuertem Wasser erhitzen, dieses Wasser den übrigen Flüssigkeiten zusetzen und diese mit Magnesia versetzt bis zur Trockne destilliren. Wenn das Harz auf diese Weise gut ausgewaschen ist, so bleibt, wenigstens nach dem Geschmacke zu urtheilen, nichts Merkliches vom scharfen Stoffe darin zurück. Das Harz verliert auch durch das Waschen mit Säure seine grüne Farbe und nimmt eine gelbe Ocherfarbe an.

Das durch die Destillation erhaltene, mit dem scharfen Stoffe der Daphne sehr angeschwängerte Wasser reizt heftig die Nasenlöcher, welches eine grosse Flüchtigkeit jenes Stoffes anzeigt. Wirklich wird auch, wenn man ein Fläschchen zum Theil mit diesem Wasser füllt, ein darüber gehängter Streifen geröthetes Lackmuspapier bald wieder blau. Bringt man einen Tropfen dieses Wassers auf die Zunge, so verspürt man in dem ersten Augenblicke keine merkliche Wirkung, aber nach Verlauf einiger Minuten entwickelt sich im ganzen Munde eine Schärfe, und zwar vorzugsweise in der Kehle, woselbst sie auch lange anhält. Dieses Wasser sättigt die Säuren, und wenn man diese Verbindungen langsam verdunsten lässt, so krystallisiren sie in weissen glänzenden Krystallen. Dieses ist wenigstens bei Anwendung der Schwefel- und Salzsäure der Fall. Vauquelin fand jedoch bald, dass diese Salze, welche in der Auflösung des essigs. Bleioxyds einen weissen, seidenartig glänzenden, in der des schwefels. Kupferoxyds einen grünen und in der des salpeters. Silberoxyds einen weissen, bald rosenfarben werdenden Niederschlag hervorbrachten, Ammoniak enthielten, und lässt es nun unentschieden, ob dieser flüchtigen Substanz an sich die alkalische Reaction zukomme, oder ob sie nicht eine Verbindung von Ammoniak mit einem flüchtigen Pflanzenstoffe sei.

Vauquelin, der seine Versuche über den Seidelbast fortgesetzt und die frische Pflanze zerlegt hat (Berl. Jahrb. XXVII. 1. S. 197), ist zu folgenden Schlüssen dadurch geführt worden: 1) dass der reizende Stoff der Daphnen ein flüchtiges Oel sei. 2) Dass die Daphnen während der Vegetation, wenn sie das meiste flüchtige Oel enthalten, auch am wirksamsten seien. 3) Dass, sowie das Oel allmählig in Harz verwandelt wird, die reizenden Kräfte der Pflanze abnehmen. 4) Dass jedoch, wenn eine gewisse Menge Harz sich gebildet, dieses die Veränderung des übrigen Oeles verhindert, und dass dieses die Ursache ist, warum auch alte Seidelbastrinden noch Wirkung auf die Haut zeigen. 5) Dass das Oel aus den Aufgüssen der Seidelbastrinde zugleich mit der Säure durch den Bleizucker gefällt wird und dass das Schwefelwasserstoffgas es aus den Niederschlägen nicht abzuscheiden vermag. 6) Dass jedoch dieses Oel durch siedenden Weingeist von Schwefelblei abgesondert werden kann, wo es dann aber mit Schwefel verbunden ist.

Früher haben schon die Herren Gmelin und Bär (Schw. J. N. R. V. S. 1) gleichfalls eine sehr sorgfältige Zerlegung der Seidelbastrinde mitgetheilt, deren Ergebnisse von den obigen Resultaten in manchen Stücken abweichen. Durch Destillation einer geringen Menge Wasser über eine grosse Menge Rinde von

Digitized by Google

Daphne Mezereum erhielten sie Spuren eines nicht scharfen ätherischen Oeles, und das destillirte Wasser liess kaum etwas Schärfe bemerken, denn es blieb blos, wenn man es in den Mund nahm, einige Zeit eine gewisse Trockenheit im Munde zurück. Auch zeigte das (ohne Zusatz von Kalk, Kali u. s. w.) destillirte Wasser durchaus keine kalische Reaction. Als sie aber aus einer Glasretorte, die der Einwirkung des Wassers schlecht widerstand, destillirten, erhielten sie ein Wasser, welches die geröthete Lackmustinctur bläuete. Sie scheinen diese Wirkung von aufgelöstem Kali herzuleiten, wahrscheinlich aber hat dieses nur auf die Rinde eingewirkt und Ammoniak frei gemacht. Als fernere Resultate ihrer Analyse geben sie folgende Bestandtheile an: Wachs; scharfes Harz; Daphnin; freie Aepfelsäure; äpfels. Kali, Kalk und Bittererde; gelbfärbendes Princip, süsse Substanz; Gummi, welchem eine thierische Materie beigemischt zu sein scheint und welches bei der trocknen Destillation viel Ammoniak liefert; braunrothen Extractivstoff; Holzfaser; in der Asche Kieselerde, phosphors. Kalk nebst einer Spur von phosphors. Kali, etwas Eisenoxyd und eine Spur Alaunerde, welche beide letztere vielleicht mit Aepfelsäure verbunden sind.

Das Harz ist von dunkelgrüner Farbe, löslich in Weingeist und Aether, etwas auflöslich in Wasser, besonders durch Hülfe der übrigen durch Wasser ausziehbaren Stoffe des Seidelbastes, und verliert (der Angabe VAUQUELIN's entgegen) durch Behandlung mit Säuren nichts von seiner Schärfe. Dieses Harz, in welchem die blasenziehende Kraft des Seidelbastes liegt, konnte durch Lösung in Alkohol und Präcipitation mit einer Auflösung des essigs. Bleioxyds zersetzt werden, wobei in dem Alkohol ein scharfes Oel aufgelöst blieb, welches sich während des Abdampfens allmählig in Tropfen ausschied. Dieses bildet den eigentlich blasenziehenden Stoff. Es giebt mit Alkali Seife, und wenn diese Seife mit Weinsäure behandelt und die Flüssigkeit destillirt wurde, so zerfällt das scharfe Oel in Essigsäure, die mit einem Theile des scharfen Princips noch verbunden überdestillirt, und in eine gelbbraune, fettige, nicht mehr scharfe Substanz, wobei der grösste Theil des scharfen Princips unter Entwickelung von gephosphortem Wasserstoffgase zerstört zu werden schien. Auch noch durch andere Versuche zeigte es sich, dass in diesem scharfen Oele ein Phosphorgehalt gegenwärtig sei. Das durch das Bleioxyd Gefällte bestand aus einer Säure, deren Natur nicht näher bestimmt wurde, und aus einem eigenthümlichen, durch wiederholtes Abdampfen unauflöslich werdenden Stoffe, aus dem Alkalien einen sehr starken widrigen Knoblauchgeruch entwickelten.

Das Daphnin wurde dadurch erhalten, dass die wässrige Abkochung der Seidelbastrinde mit Bleizucker gefällt und der erzeugte Niederschlag mit Schwefelwasserstoffgas behandelt wurde. Hierdurch wurde das Daphnin vom Bleioxyde wieder abgeschieden, löste sich in dem zugleich angewandten Wasser und wurde durch Behandlung mit absolutem Weingeiste u. s. w. von den übrigen es begleitenden Substanzen durch Krystallisation getrennt, indem in der braunen Mutterlauge Aepfelsäure und gelbfärbende Materie aufgelöst blieben. Das mit kaltem absoluten Weingeiste abgewaschene Daphnin wurde durch Auflösung in heissem Wasser und Krystallirung gereinigt. Das Daphnin bildet farblose, durchsichtige, glänzende, büschelförmig vereinigte Säulen, von bitterem und herbem Geschmacke; es reagirt weder sauer noch alkalisch, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser auf, aus dem es beim Erkalten herauskrystallisirt. In Weingeist und Aether ist es leicht auflöslich. Beim Erhitzen schmilzt es, schwillt auf, schwärzt sich und verwandelt sich in stechende Dämpfe. Da es durch essigs. Bleioxyd nicht niedergeschlagen wird, so ist die Fällung desselben aus der Abkochung der Seidelbastrinde durch essigs. Blei von der Säure und dem färbenden Principe bedingt.

Digitized by Google

Coldefy-Dorly (Froriep's Notizen XII. S. 79) will den blasenziehenden Stoff folgendermassen dargestellt haben: 3 Pfund Seidelbastrinde wurden mit Alkohol dreimal heiss digerirt, ausgepresst, $^3/_4$ des Alkohols abdestillirt und der Rückstand filtrirt, wobei ein grünes Harz auf dem Filter blieb, sowie auch die bis auf den vierten Theil abgedampfte Flüssigkeit nach dem Erkalten eine bräunliche, etwas zerreibliche Harzsubstanz absetzte. Beide Harze wurden mit Aether so oft digerirt, als dieser sich noch grün färbte. Der von dem Bodensatze abgesonderte Aether wurde wieder abdestillirt. Das in dem etwa 3 Loth wiegenden Rückstande enthaltene braune Harz wurde noch durch Digestion mit Weingeist entfernt und so etwa 9 Drachmen einer dunkelgrünen Substanz von butterartiger Consistenz erhalten. Dies ist nach Dorly der blasenziehende Stoff, der nicht an der Luft verdirbt und in Aether, Alkohol, in fetten und flüchtigen Oelen auflöslich ist, und für sich oder in einer Auflösung an die Haut gebracht, diese nach einiger Zeit reizt. Auch nach Dublanc (Geig. Magaz. Septbr. 1830. S. 230) ist der scharfe Stoff harzartig.

Nach allen diesen Untersuchungen scheint doch die Ausscheidung des scharfen Stoffes aus der Seidelbastrinde, abgesondert von Ammoniak, Oel oder harzähnlichem Stoffe, noch künftigen Untersuchungen vorbehalten zu sein. Nicht ohne Grund ist anzunehmen, dass dieser Stoff mit dem Kantharidin, oder auch vielleicht mit dem Nicotin Aehnlichkeit habe und vielleicht wie jene dargestellt werden kann.

Die Kellerhalskörner sind von Willert (Trommsd. J. XVIII. 1. S. 430) und Celinsky (Berl. Jahrb. 1804. S. 54) einer Untersuchung unterworfen worden. Die äussere Schale der Kellerhalskörner ertheilt dem darüber abgezogenen Wasser einen eigenthümlichen, etwas flüchtigen Geruch; der Geschmack desselben ist anfangs nicht merklich, nach einiger Zeit aber verursacht es im Munde ein starkes Brennen, worauf nach mehreren Stunden eine starke Geschwulst erfolgt. Die äussere Schale enthält nach Willert: destillirbares rothmachendes Princip; Harz; Extractivstoff; Gerbestoff; Schleim und Holzfaser. Der fleischige Theil der Beeren, welcher keine Spur von Schärfe zeigte, enthält: säuerlich bitterlichen Extractivstoff 4,2; körnige Absonderung, wachsähnlich, 0,2; flockige Absonderung, ebenso, 0,2; Schleim 1,5; blassrothes Satzmehl 0,6; hülsigen Rückstand 10,9; Wasser 82,4. Nach Celinsky geben die Samenkerne durch Auspressen ein strohgelbes dickliches Oel, welches mit dem Geruche der Kantharidin Aehnlichkeit hat. Der Geschmack desselben ist anfangs mild, zieht aber nachher ein starkes Brennen und Geschwulst im Munde nach sich; auf die Haut eingerieben erregt es entweder eine starke Geschwulst oder blos rothe Pusteln. Die Samenkerne enthalten: scharfes Oel 56; Extractivstoff 0,5; Schleim 2; Stärkemehl 1,5; Schale 1; Kleber 33; Eiweissstoff 2,5; Verlust 4,5.

Die von Göbel (Buchn. Repert. VIII. S. 203) in den Samen gefundene Cocogninsäure bedarf noch weiterer Bestätigung.

Die officinelle Seidelbastrinde, welche bei uns von der in unsern Gegenden einzig einheimischen *Daphne Mezereum*, in Frankreich am meisten von *D. Gnidium* gesammelt wird, findet häufig äusserliche Anwendung als rothmachendes und eine reichliche seröse Absonderung bewirkendes Mittel. Die frische Rinde wird unmittelbar, die trockne, nachdem sie vorher 8—10 Stunden in Essig oder Wasser eingeweicht worden, auf den Theil aufgelegt; es entsteht hierauf ein Jucken, ein Gefühl von Brennen, Röthe, bisweilen auch kleine Blasen, die Oberhaut wird verzehrt, gewöhnlich nach 2—4 Tagen, und es tritt eine reichliche seröse Absonderung ein. Die Rinde wird aber auch innerlich in der Abkochung gegeben.

Digitized by Google

* Cortex Pruni Padi. *Ahlkirschenrinde. Traubenkirschenrinde.*

Prunus Padus Linn. *Traubenkirsche. Ahlkirsche.*
Synon. Cerasus Padus DeC.
Abbild. Hayne IV. 40. Pl. med. 347.
Syst. sexual. Cl. XII. Ord. 1. Icosandria Monogynia.
Ord. natural. Rosaceae. Trib. Drupaceae s. Amygdaleae.

Die Traubenkirsche kommt durch ganz Europa in etwas feuchten Wäldern vor.

Der Stamm erreicht zuweilen eine Höhe von 30 Fuss; häufiger aber kommt er als ein grosser, sehr ästiger Strauch vor. Sein Holz ist in der Jugend weiss, im Alter gelblich, zähe und feinfaserig; die Rinde glatt, schwarzgrau. Die gestielten Blätter stehen wechselsweise, sind oval, in eine stumpfe Spitze auslaufend, am Grunde undeutlich herzförmig, 1½—2 Zoll lang, auf beiden Seiten glatt. An der Spitze des Blattstiels stehen zwei runde grüne oder röthliche Drüsen, an seiner Basis zwei Afterblättchen. Die wohlriechenden Blüthen erscheinen nach dem Ausschlagen der Blätter in zahlreichen, abstehenden, 4 bis 5 Zoll langen Trauben und sind eine Zierde der Wälder. Die Früchte sind runde, glänzend-schwarze, saftige Steinfrüchte von der Grösse der Erbsen; der eirunde Steinkern ist bitter und riecht stark nach Blausäure.

Die scharfschmeckenden Blätter geben bei der Destillation mit Wasser ein dem Kirschlorbeer ähnliches Wasser. Die Früchte werden bei uns den Vögeln überlassen, in Schweden und Kamtschatka aber eingesalzen und gegessen.

Die Rinde hat in der Medicin Anwendung gefunden und muss hierzu von den jüngern Aesten genommen werden. Sie besitzt frisch gesammelt einen dem Kirschlorbeer ähnlichen Geruch, der sich auch beim Trocknen nicht gänzlich verliert und einen eigenen aromatischen, den bittern Mandeln ähnlichen, etwas zusammenziehenden Geschmack. Im frischen Zustande ist sie aussen grünlich-rothbraun, auf der innern Seite gelblich. Beim Trocknen wird sie mehr dunkelbraun.

Die Abkochung ist röthlichgelb, hat ganz den Geruch der bittern Mandeln und einen bittern Geschmack. Eine verdünnte Eisenauflösung wird dadurch olivengrün gefärbt.

John (Berl. Jahrb. I. S. 270) hatte schon vorher seine Entdeckung der Blausäure in den Rinden der Bäume, und namentlich in der Traubenkirsche, bekannt gemacht, und gab später (Chem. Schriften. IV. S. 77) ausser dem eigenthümlichen, gelblichweissen, schweren, blausäurehaltigen, flüchtigen Oele, welches nach Löwig hochgelb ist und dieselbe Zusammensetzung wie das Bittermandelöl hat, folgende Bestandtheile in der Traubenkirschenrinde an: Harz, Extractivstoff, Gerbestoff, Gummi, Holzfaser. Die Blüthen enthalten: Spuren von Oel, Harz und Wachs; Extractivstoff 2,5; Gerbestoff mit Schleimzucker und salzs. Kalke 2,0; Gummi 3,0; Holzfaser 10,0; eiweissartige, blos in Kali lösliche, rothbraune Substanz 12,5; Wasser mit Blausäure und einem Ammoniaksalze 70,0.

Schrader (Berl. Jahrb. XXII. S. 113) erhielt aus 100 Gran des über Blätter der Traubenkirsche nach dem Verhältnisse des Kirschlorbeerwassers abgezogenen Destillats 0,10 Berlinerblau.

Cortex Quassiae. *Quassiarinde.*

(Quassia amara L.? Simarubeae.)

Eine dünne, zerbrechliche Rinde, aussen aschgrau, runzlig, innen

Digitized by Google

weisslich-grau, sehr bitter. Sie wird, wie man annimmt, von dem in Surinam einheimischen Baume gesammelt.

Die Quassienrinde ist sehr wenig im ärztlichen Gebrauche; der eigentlich gebräuchliche Theil des Quassienbaumes ist das Holz, daher denn bei *Lignum Quassiae* ausführlicher davon gehandelt werden wird. Die Rinde enthält zwar mehr ausziehbare Bestandtheile als das Holz, auch ist ihr Geschmack stärker bitter, hinsichtlich des wesentlichen Bestandtheils aber kommt sie mit dem Holze überein. Sie scheint aber auch wenigstens Spuren eines flüchtigen Stoffes zu enthalten, denn an dem über die Rinde abgezogenen Wasser, und ebenso an dem Aufgusse und auch an der Abkochung, ist ein eigener, nicht unangenehmer Geruch bemerkbar; auch hat das destillirte Wasser einen etwas bittern Geschmack und changirt von oben angesehen etwas ins Gelbliche.

Cortex Quercus. *Eichenrinde.*

(Quercus Robur et Q. pedunculata WILLD.)

[Amentaceae-Cupuliferae.]

Die dünne Rinde der jüngeren Aeste, aussen bräunlich-grau, innen rothbraun, bitter, zusammenziehend. In Deutschland wild wachsende Bäume. Die Rinde muss im Frühlinge gesammelt werden.

Quercus pedunculata WILLD. *Stieleiche. Gemeine Eiche.*
Synon. Q. Robur β auctor.
Abbild. HAYNE VI. 36. Pl. med. 93. G. u. v. SCHL. 20.
Syst. sexual. Cl. XXI. Ord. 7. Monoecia Polyandria.
Ord. natural. Amentaceae-Cupuliferae.

Ein sehr langsam wachsender Baum von bedeutender Höhe (100 Fuss und drüber) und beträchtlichem Umfange (5—6 Fuss im Durchmesser), der vom mittlern Schweden herab bis nach Sicilien durch ganz Europa in Wäldern wächst und ein Alter von 4—500 Jahren erreicht. Die jungen Stämme und Aeste haben eine lichtgrüne, nachher braune Rinde, die an alten Stämmen dun kelbraun und sehr rissig wird. Die Blätter abwechselnd, kurzgestielt, elliptisch, nach der Basis verschmälert, mehr oder minder zurückgeschlagen herzförmig, tiefgebuchtet, mit zugerundeten Lappen und Buchten; jung hellgrün, zarthäutig, im Alter lederartig, dunkelgrün, unten heller; der kurze rinnenförmige Blattstiel am Grunde mit 2 trockenhäutigen spitzen Nebenblättern versehen. Die Blüthen erscheinen beim Ausbruche der Blätter; die männlichen Blumen in schlaffen, hängenden, nackten Kätzchen am Grunde der neuen Triebe oder aus dem vorjährigen Holze; die weiblichen zu 2—3 und mehr auf einem gemeinschaftlichen Stiele; in den Blattwinkeln an der Spitze der jungen Triebe; jede von ein paar kleinen gewimperten Deckblättchen unterstützt, sich zu 2 — 3 an einem gemeinschaftlichen Stiele sitzenden, von einem halbkugligen ganzrandigen Näpfchen (*Cupula*) am Grunde umgebenen, länglichen, cylindrischen, stumpfen, stachelspitzigen Akenen (Eicheln, *Glandes*) entwickelnd. Der grosse verkehrte Embryo mit halb-cylindrischen dicken Samenlappen füllt die Akene aus ohne Eiweiss.

Digitized by Google

Quercus Robur Willd. *Steineiche.*

Synon. Q. sessiliflora Smith.

Abbild. Hayne VI. 35. Pl. med. 92. G. u. v. Schl. 10.

Diese Eiche ist eben so durch ganz Europa, mit Ausschluss des höhern Nordens, verbreitet. Sie wird nicht so hoch als die Stieleiche, aber älter, schlägt etwas später aus, auch reifen die Früchte später. Die Rinde der jungen Stämme ist mehr röthlich-grün, das Holz mehr röthlich, die Blätter länger gestielt, an der Spitze breiter, an der Basis mehr keilförmig, nicht herzförmig, jung weichhaarig, und bleiben vertrocknet stehen bis zur Entwickelung der neuen Blätter. Die Früchte sind mehrere zusammen und haben keinen gemeinschaftlichen langen Stiel.

Von beiden Eichenarten wird die Rinde der jüngeren Aeste wegen ihres reichen Gehaltes an Gerbestoff (Tannin) als ein stark adstringirendes Arzneimittel angewandt. Diese Rinde ist äusserlich bräunlich-aschfarbig, hin und wieder mit weisslichen Flechten bedeckt, und auf der innern Seite weissgelblich, getrocknet braunroth. Ihr Geschmack ist nur unbedeutend bitter, dagegen stark zusammenziehend, hintennach süsslich. Die gefurchten, rissigen, frisch braunen und gewöhnlich ganz mit Moos bedeckten Rindenstücke von alten Aesten und vom Stamme sind von minder kräftiger Wirkung.

Ein concentrirter Aufguss der Eichenrinde hat ein spec. Gewicht von 1,05, schmeckt stark zusammenziehend, röthet das Lackmuspapier. 200 Gran dieses Aufgusses gaben in Davy's Versuchen 17 Gran Rückstand, wovon 14 Gerbestoff waren. Die nach Fällung des Gerbestoffes rückständige Flüssigkeit röthete schwach das Lackmuspapier, fällte die Zinnauflösung mit fahler Farbe und die Eisenauflösung schwarzbraun.

Mit den concentrirten Säuren und kohlensauren Laugensalzen entsteht ein dicker Niederschlag von fahler Farbe; auch durch Kalk-, Baryt- und Strontianwasser wird der Aufguss reichlich gefällt. Mit Thonerde, Kalkerde und Talkerde eine Zeit lang gekocht, verliert er seine ganze Wirksamkeit auf Eisensalze und Gallerte und wird ganz ungefärbt. Durch Erhitzung mit kohlensaurer Kalk- und Talkerde wird dagegen der Aufguss dunkler als vorher, und wiewohl er die Eigenschaft verloren hat, die Gallerte zu fällen, so giebt er doch mit Eisensalzen starke olivenfarbene Niederschläge. Die Farbe des Niederschlages mit der Gallerte ist anfänglich bräunlich, wird aber an der Luft viel dunkler und besteht, einer ungefähren Schätzung nach, aus 59 Leim und 41 Gerbestoff.

Davy suchte vergebens Galläpfelsäure rein aus der Eichenrinde darzustellen. Welchen Einfluss das Alter und die Jahreszeit auf den Gehalt der Eichenrinde an Gerbestoff haben, beweisen die Resultate aus vergleichenden Versuchen. Nach Davy gab 1 Unze von der weissen innern Rinde (die überhaupt der an Gerbestoff reichste Theil der Rinde ist) 108 Gran festen Rückstand, der 72 Gran an Gerbestoff enthielt. 1 Unze Rinde von einer jungen Eiche gab 111 Gran Rückstand und 75 Gran Gerbestoff. Die Rinde einer im Winter gefällten enthielt nach Higgins 30 Gerbestoff, wogegen dieselbe Menge Rinde von einer im Frühlinge gefällten Eiche 108 Gerbestoff enthielt.

Gerber (Arch. d. Pharm. 1834. XXXVIII. 272) stellte sich die Aufgabe, den eigenthümlichen Extractivstoff der Eichenrinde, analog dem Salicin aus der Weidenrinde, im reinen krystallinischen Zustande darzustellen, und hat diese früheren Versuche wieder aufgenommen (ebend. 1843. XXXIV. 467). Zur Darstellung dieses reinen Eichenbitterstoffs, des Quercins, wird Eichenrinde mit durch $\frac{1}{100}$ Schwefelsäure angesäuertem Wasser ausgekocht und aus der Abko-

Digitized by Google

chung die Schwefelsäure nebst der Gerbesäure durch Kalkmilch entfernt. Was von schwefelsaurer Kalk- und Talkerde aufgelöst bleibt, wird durch kohlensaures Kali zersetzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur dünnen Extractconsistenz abgedampft und mit Weingeist von 80 Proc. vermischt. Von der geistigen Auflösung wird der Weingeist durch Destillation und Abdampfen entfernt und die rückständige concentrirte Flüssigkeit einige Tage hindurch der Ruhe überlassen, wobei das Quercin in gelben Krystallen anschiesst, welche durch Umkrystallisiren weiss erhalten werden.

Das Quercin bildet kleine weisse Krystalle, ist geruchlos, aber von sehr bitterem Geschmacke. In Wasser ist es ziemlich löslich; 100 Th. lösen nämlich bei + 15° R. 7,3 Th. Quercin auf, bei höherer Temperatur noch mehr. Wasserhaltiger Weingeist löst weniger auf als Wasser. In wasserfreiem Weingeiste, in Aether und Terpenthinöl ist es unauflöslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es nach und nach gelb, orange und braun. Mit verdünnten Säuren scheint es keine wirkliche chemische Verbindung einzugehen. Alkalische Flüssigkeiten lösen es auf, ohne davon neutralisirt zu werden. Die Auflösung des Quercins in Wasser wird nicht verändert durch kohlensaures Kali, neutrales essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd, auch nicht durch Galläpfeltinctur und Leimauflösung. Durch basisch essigsaures Bleioxyd aber, wenn es im Ueberschusse angewandt worden, wird etwas gefällt.

Man erhält das Quercin auch ohne Anwendung von Schwefelsäure durch Auskochen der Eichenrinde mit Kalkmilch, durch Fällen der Abkochung mit kohlensaurem Kali und Abdampfen, worauf man mit Kohle und Alkohol reinigt und krystallisiren lässt. Die jüngeren Zweige des Eichbaumes enthalten nur wenig Quercin; es muss daher die Rinde von den älteren Aesten und vom Stamme angewandt werden.

Bei der früheren Analyse der Eichenrinde waren von Gerber aus 2 Unzen trockner Rinde erhalten worden: Durch Wasser, Alkohol und Aether ausgezogene Bestandtheile: 10,5 Gran Gallussäure mit etwas Gerbestoff; 84 Gr. Gummi mit einigen Salzen; 54 Gr. Gerbestoff; 64 Gr. eigenthümlicher Extractivstoff mit etwas Salzen und Zucker; 19,7 Gr. Gerbestoff und Extractabsatz; 5,5 Gr. Wachs; 11 Gr. Weichharz; 22,5 Gr. Eichenroth (dem Chinaroth analog). — Durch Salzsäure und Aetzkali ausgezogene Bestandtheile: 25 Gr. Gerbestoff und Extractabsatz; 11 Gr. basisch phosphors. Talkerde; 4 Gr. phosphors. Kalkerde; 7,5 Gr. äpfels. Talk- und Kalkerde; 65 Gr. Gallussäure; 15 Gr. Extractivstoff; 560 Gr. Holzfaser. Die Holzfaser zu Asche verbrannt gab kohlens. und phosphors. Kalk- und Talkerde, Kieselerde, Eisenoxyd, Manganoxyd.

Aus frischer Eichenrinde erhält man nach Gerber eine geringere Menge Gallussäure, als aus solcher, die schon längere Zeit gelegen hat.

Die Eichenrinde wird sowohl innerlich als äusserlich als ein kräftiges adstringirendes Mittel angewendet.

Die Eicheln sind die reifen, länglich eirunden, glatten, von ihren Kelchen befreiten Früchte des Eichbaums. Sie enthalten in einer lederartigen, hell gelbbräunlichen Schale einen mit einem bräunlichen Oberhäutchen bekleideten, weissen, eiförmigen, in die beiden Samenlappen sehr leicht theilbaren, bitter und herbe zusammenziehend schmeckenden Kern. Sie müssen vor der Aufbewahrung von der Schale befreit und stark gedörrt werden, um sie vor dem Verderben zu schützen. Die gerösteten Eicheln (*Glandes Quercus tostae*) werden durch sorgfältiges und vorsichtiges Rösten der von der äussern Haut befreiten Kerne in einer Kaffeedrumme bereitet; sie dürfen nicht zu stark, aber auch nicht zu schwach geröstet werden und müssen von hellbrauner Farbe

Digitized by Google

sein. Sie enthalten mehr bitteres als zusammenziehendes Princip, wirken ausserdem noch durch das in ihnen entwickelte empyreumatische Oel und geben unter dem Namen Eichelkaffee ein mit Recht geschätztes Haus- und Arzneimittel.

Von den Eicheln hat Löwig (Buchn. Repert. XXVIII. 1828. S. 169) eine Untersuchung geliefert, wozu die Eicheln im Wasserbade 24 Stunden ausgetrocknet wurden, worauf sie ein Pulver von schwachgelber Farbe gaben, welches einen schleimigen, schwach bittern, zusammenziehenden Geschmack hatte. In 1000 Th. wurden gefunden: fettes Oel 0,043, Harz 0,052, Gummi 0,064, eisenbläuender Gerbestoff 0,090, bitterer Extractivstoff 0,052, Stärkemehl 0,380, Holzfaser 0,349, Spuren von Kali-, Kalk- und Alaunerdesalzen 0. S. = 1000. Die Eicheln gehören demnach zu den wirksamen tonischen Mitteln, in welchen der schädliche Eindruck des Gerbestoffs, wodurch häufig bei fortgesetztem Gebrauche Magendrücken und Erbrechen erfolgt, durch die Verbindung mit dem bittern Extractivstoffe, wenn auch nicht ganz aufgehoben, doch grösstentheils gemindert und durch die Verbindung mit dem Stärkemehle die chemische Wirkung desselben auf thierische Materie geschwächt ist. Will man also die tonische Wirkung des Gerbestoffs mit der nährenden Kraft des Stärkemehls vereint angewendet wissen, so muss die Röstung, wodurch ein grosser Theil des Stärkemehls in Gummi verwandelt wird, so schwach wie nur immer möglich sein.

Bennerscheid (Brand. Arch. XXXVI. S. 253) hat durch Destillation aus den Eicheln ein stark riechendes Oel erhalten, welches leichter als Wasser war und aus zwei verschiedenen flüchtigen Oelen zusammengesetzt zu sein schien, wovon das eine in Aether, das andere in Alkohol von 80 Proc. löslich war.

Auch die Eichenblätter (*Folia Quercus*) wurden sonst wohl als adstringirendes Mittel gebraucht.

Die Eiche wurde wegen ihrer grossen Nutzbarkeit von den alten Preussen heilig verehrt. So stand eine Eiche da, wo jetzt die Stadt Heiligenbeil steht, unter welcher dem Curcho oder Gorcho, der für den Gott der Speisen und Getränke galt, geopfert wurde. Unter einer andern Eiche, die 6 Ellen im Durchschnitte gehabt haben soll, wurde der Donnergott Perkunos, der Ernte- und Regengott Potrimpus und der Todtengott Pykullus verehrt.

Cortex Radicis Granati. *Granatwurzelrinde.*

(Punica Granatum L. Myrtaceae.)

Stücke von verschiedener Grösse. Kaum über eine Linie dick, die äussere Rinde gelblich-braun, runzlich, sehr dünn, die mittlere gelblich, von ebenem Bruche, die innere etwas faserig, gelblich-hellbraun, sehr dünn, mit oft anhängendem faserigen gelben Holze, von zusammenziehendem Geschmacke. Ein im südlichen Europa und nördlichen Afrika wild wachsender, oft auch angebauter Strauch oder Baum.

Punica Granatum Linn. *Gemeine Granate.*

Abbild. Plenck 376. Hayne X. 35. Pl. med. 304. G. u. v. Schl. 89.

Syst. sexual. Cl. XII. Ord. 1. Icosandria Monogynia.

Ord. natural. Myrtaceae.

Der gemeine Granatbaum, welcher wild auch strauchartig, cultivirt aber mehr baumartig wächst und eine Höhe von 16—18 Fuss erreicht, ist in den wärmeren Gegenden in Asien, Afrika und auf den Antillen zu Hause. Er soll

Digitized by Google

von den Römern während der punischen Kriege (woher der Name *Punica*) nach Italien gebracht worden sein, und wächst jetzt auch in andern Ländern des südlichen Europa's, in Portugal, Spanien, Frankreich und der Schweiz, an Feldern und Mauern, besonders aber auf Kreideboden. In Deutschland wird er in Kübeln gezogen und in Gewächshäusern überwintert, wo er dann gehörig cultivirt und beschnitten in voller Blüthe einen überaus schönen und angenehmen Anblick gewährt.

Die Wurzel ist holzig, der Stamm baumartig und rauh, die Aeste sind winklig, mehr glatt und mit einer röthlichen Rinde bedeckt. Die Blätter sind gegenüberstehend und abwechselnd, länglich-lanzettförmig, sehr glatt, hellglänzend grün. Die fast aufsitzenden, brennend hochrothen Blüthen stehen gewöhnlich einzeln zwischen den Blättern und zuweilen an den Enden der Zweige zu 2, 3 oder 4 zusammen. Der Kelch einblättrig, 6—9-, selten 5spaltig, überständig, bleibend, mit dicken spitzen Lappen. Die Kronen 6—9-, selten 5blättrig, scharlachroth, die Kronenblätter rundlich-länglich, stumpf, etwas wellenförmig, im Schlunde des Kelches sitzend, sowie die zahlreichen haarförmigen Staubfäden. Die Frucht (der Granatapfel) ist eine fast kugelrunde, etwas niedergedrückte, lederartige, vom bleibenden Kelche überzogene, vom Kelchsaume gekrönte, verschieden gefärbte, aufplatzende, kürbisartige Frucht, durch eine horizontale Querscheidewand in zwei Abtheilungen getheilt, deren untere 3fächrig, die obere 6—9fächrig ist. In den Fächern sitzen die zahlreichen Samen an den Wänden, von einer beerenartigen, fleischig-saftigen, krystallinisch-glänzenden, nach oben purpurrothen Samendecke eingeschlossen. Dieses saftig-röthliche Fleisch hat bei den reifen Früchten einen leicht weinigen Geruch und angenehm säuerlichen Geschmack.

Dieser schöne Baum blüht im Juli und August, trägt aber bei uns keine Früchte.

Die Wurzelrinde dieses Baumes, die Granatwurzelrinde, ist von Dr. Gomez als ein vortreffliches Mittel gegen den Bandwurm empfohlen worden. Sie muss von dem wilden Baume genommen werden, sorgfältig von dem holzigen Theile gereinigt und wohl getrocknet sein. Ihre Farbe ist aussen aschgrau, innen gelb; benetzt man sie mit Wasser und bestreicht Papier damit, so lässt sie darauf gelbe Flecke, die, wenn man schwefelsaures Eisen darauf bringt, dunkelblau werden. Von einer Säure werden diese Flecke leicht rosenroth, welche Farbe in einem Augenblicke wieder verschwindet; Kalilösung macht sie gelbbraun. Kaut man diese Rinde, so färbt sie den Speichel gelb und lässt im Munde einen zusammenziehenden Geschmack zurück, der nichts Unangenehmes hat.

Die Rinde ist früher, als sie noch häufiger angewandt wurde, mit der Wurzel des Buxbaums verfälscht worden; die letztere schmeckt aber sehr bitter und wird durch Eisensalze nicht verändert.

Die Wurzelrinde des Granatbaums enthält nach Mitouart's Untersuchung (Berl. Jahrb. XXVI. 2. S. 224) viel Gerbestoff, eine wachsartige Materie, eine zuckerige, zum Theil in Weingeist, zum Theil in Wasser auflösliche Materie, wovon die erstere krystallisirbar ist und die andere sich wie Mannastoff verhält, und eine merkliche Menge Gallussäure. Wackenroder (Geiger's Magazin 1827. Mai. S. 174) hat nach Mitouart eine neue Analyse geliefert. Er fand in der trocknen Rinde: gelbes adstringirendes Princip 21,92; talgartiges, etwas ranziges Oel 2,46; Stärkemehl mit etwas Gerbestoff, anhängendem Schleime und etwas Kalke 26,09; holzige Theile mit Eiweiss 45,45. Latour de Trie (Pharm. Centralbl. 1834. S. 837) sieht die von Mitouart als Mannastoff bezeichnete krystallisirbare Substanz als eine eigenthümliche an und nennt sie Gra-

Digitized by Google

nadin, welches jedoch, von indifferentem Geschmacke, nicht die Wirksamkeit der Rinde zu begründen scheint. Auch CENEDELLA (ebend. 1832. S. 65) benennt bei seiner Analyse der Wurzel den zuckrigen Bestandtheil Granadin; es ist indessen die Identität desselben mit dem Mannazucker anderweitig ausser allen Zweifel gesetzt worden. Die von LANDERER (BUCHN. Repert. 1837. XI. S. 92) beschriebene krystallinische Substanz weicht jedoch wesentlich ab und ist offenbar von dem Mannazucker verschieden. Man erhält dieselbe, wenn man das durch Infusion und Maceration bereitete Extract mit Alkohol von 0,84 digerirt und die grünlichgelbe widerlich bittere Tinctur an der Sonne abdunsten lässt, den körnigen Rückstand mit verdünntem Weingeiste wiederholt abwäscht, ihn dann in kochendem Alkohol auflöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt, filtrirt und erkalten lässt. Es scheidet sich zuerst ein zartes Pulver aus, dampft man aber die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit langsam ab, so scheiden sich weisse, seidenglänzende, sternförmig gruppirte, geruchlose Krystalle aus, welche beim Kauen einen sehr scharfen, dem unreinen Piperin ähnlichen Geschmack haben, im Platinlöffel erhitzt schmelzen, sich bräunen, im Glaskölbchen ebenfalls schmelzen und zum Theil sublimiren; die sublimirten Krystalle schmecken nicht mehr scharf, sondern fade, fast süsslich. Die Substanz löst sich in 200 Th. Wasser auf. Einen andern, ebenfalls noch nicht gehörig untersuchten, scharfen, nicht krystallisirenden Körper hat RIGHINI (BERZELIUS' Jahresber. XXV. 1846. 717) dargestellt und denselben Punicin genannt. Er bereitet aus der Granatwurzelrinde mit schwachem Alkohol ein Extract, dunstet dieses bis zur Trockne ab, reibt den Rückstand mit $\frac{1}{8}$ Kalihydrat zusammen, setzt dann 8 Th. siedendes Wasser hinzu, hält es eine Weile heiss, filtrirt und schlägt mit Schwefelsäure nieder, welche nicht im Ueberschusse hinzukommen darf. Das Punicin schlägt sich in der heissen Flüssigkeit in Gestalt eines Oeles nieder, welches dann erstarrt, ähnlich einem Harze. Es ist gelblich weiss, hat einen eigenthümlichen schwachen Geruch, ähnlich dem von unreinem Veratrin, und einen scharfen Geschmack. Es löst sich in Säuren auf und wird daraus durch Ammoniak wieder niedergeschlagen.

Die Granatwurzelrinde wird in der Abkochung verordnet.

Früher war die Granatäpfelschale, *Cortex Pomi Granati*, *Malicorium Granati*, officinell. Diese Schalen sind im frischen Zustande aussen gelblich-röthlich, getrocknet braungelb, innen gelb, lederartig, hart, oben mit dem Rudimente des Kelches gekrönt, liniendick, runzlich, öfters zerbrochen, gebogen, geruchlos, von bitterlichem, sehr zusammenziehendem Geschmacke Sie sind sehr reich an Gerbesäure, so dass die Abkochung durch Eisenvitriol schwarz gefällt wird. REUSS (GRINDEL'S Jahrb. d. Pharm. 1840. 142) erhielt folgende Bestandtheile: Tannin 60, Schleim 74, Harz 2, oxydirtes Tannin und Verlust 11, Extract 47, Gallussäure eine Spur. In den Ländern, wo der Granatbaum einheimisch und häufig ist, wird die Schale zum Gerben gebraucht.

Ebenso waren auch die Blumen, *Flores Granati*, *Flores Balaustiae*, im ärztlichen Gebrauche. Es sind die grossen, einfachen oder gefüllten, im frischen Zustande glänzend hochrothen, getrocknet dunkelrothen Blumen, meistens noch in dem fünfspaltigen, lederartigen, dicken, gleichfalls rothen Kelche enthalten. Sie sind geruchlos, aber von zusammenziehendem Geschmacke; sie enthalten nämlich, was bei den Blumen im Allgemeinen nur ausnahmsweise vorkommt, ebenso wie die übrigen Theile des Granatbaumes, Gerbesäure. Daher ihr wässriger Auszug durch Eisensalze gleichfalls stark mit schwarzer Farbe gefällt wird.

Digitized by Google

Cortex Salicis. *Weidenrinde.*

(Salix pentandra et fragilis L. Amentaceae - Salicinae.)

Die dünne, biegsame Rinde der zwei- und dreijährigen Aeste, aussen braun oder grünlich, fast glatt, glänzend, innen gelblich, von zusammenziehendem bittern Geschmacke. Die Bäume sind in Deutschland häufig; die Rinde muss im Frühlinge gesammelt werden.

Salix pentandra LINN. *Die Lorbeerweide.*
Salix fragilis LINN. *Die Bruchweide.*
Abbild. HAYNE XIII. 40. 41. Pl. med. 89. 94. G. u. v. SCHL. 35. 36.
Syst. sexual. Cl. XXII. Ord. 2. Dioecia Diandria.
Ord. natural. Amentaceae JUSS. Salicineae RICH.

Die Lorbeerweide ist in den nördlichen Gegenden Europa's einheimisch, wo sie auf sandigem Boden am Ufer der Flüsse vorkommt; in den südlicheren Ländern findet sie sich seltner in gebirgigen Gegenden.

Der Stamm erreicht eine Höhe von 30—40 Fuss und 1 Fuss im Durchmesser. Zuweilen ist diese Weide aber auch niedrig und strauchartig. Das Holz ist, wie das aller Weiden, weich, leicht und weiss. Die alte Rinde ist aschgrau und aufgerissen, die der jungen Zweige grün und glatt. Die Blätter sind oval-länglich, spitz, am Rande gesägt, glatt, oben dunkelgrün und glänzend, unten blassgrün. Der kurze Blattstiel ist, wie auch die Spitze der Sägezähne, mit rundlichen gelblichen Drüsen besetzt. Die Blätter, welche ungefähr 3—4 Zoll lang und 1—1½ Zoll breit sind, haben besonders in der Jugend einen sehr angenehmen balsamischen Geruch, der sie, sowie die beschriebenen Drüsen, von unsern übrigen Weiden auszeichnet. Die Blüthen erscheinen nach den Blättern an der Spitze junger, abstehender, 1—2 Zoll langer, mit 5 bis 6 Blättern besetzter Aestchen. Die Kätzchen sind 1½—2 Zoll lang, ziemlich dick, stumpf und gelb.

Die Bruchweide kommt in mehreren Gegenden Deutschlands vor. Der Baum wird nicht sehr stark; die Aeste brechen bei starkem Winde. Die ausgewachsenen Blätter haben eine mehr eiförmige Basis und sind auf beiden Seiten grün. Die Blüthen kommen gleichzeitig mit den Blättern hervor. Die Spindel der Kätzchen ist stark behaart, weisswollig.

Da die Lorbeerweide weit seltner in Deutschland gefunden wird als andere Arten, so wird die officinelle Rinde grösstentheils von der Bruchweide, aber auch wohl von andern Weidenarten, als *S. triandra, alba, vitellina* und *Russeliana* (HAYNE XIII. 39—45), im ersten Frühjahre von zwei- und dreijährigen Aesten gesammelt. Der Geschmack ist bitter und adstringirend, der Geruch mehr oder weniger balsamisch.

Bei der von PELLETIER und CAVENTOU (TROMMSD. N. J. VI. 1. S 113) unternommenen Untersuchung der Weidenrinde wurden als Bestandtheile der Weidenrinde gefunden; Gerbestoff; eine nicht genau bestimmte Säure; eine rothbraune harzige Substanz; ein grünes Balsamharz; gelber Farbestoff und Gummi. Eine Pflanzenbase war nicht vorhanden, von deren Abwesenheit sich auch DUMENIL überzeugte.

BUCHNER (Repert. XXIX. S. 411) stellte zuerst dadurch, dass er aus dem wässrigen Auszuge durch essigsaures Bleioxyd den Gerbestoff fällte, die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas, Eiweiss und Knochenkohle reinigte und die klare, fast farblose, sehr bittere Auflösung zur

Digitized by Google

Trockne abdampfte, einen mit nadelförmigen Krystallen vermengten Rückstand dar, von intensiv bitterm Geschmacke, in Wasser, Weingeist und Säuren auflöslich, der nicht auffallend alkalisch reagirte, den jedoch BUCHNER an die Pflanzenbasen anreihen zu müssen glaubte und mit dem Namen Salicin bezeichnete. Unabhängig hiervon stellte LE ROUX (Pharm. Centralbl. 1830. S. 251) krystallisirtes reines Salicin dar; sein Verfahren ist jedoch etwas complicirt und steht demjenigen nach, welches später NEES v. ESENBECK (BRAND. Archiv XXXV. S. 134) angegeben hat. Man behandelt nämlich eine concentrirte Abkochung der Rinde von *Salix alba* oder *S. vitellina* L. mit nur so viel Kalkmilch, als nöthig ist, um den Gerbestoff zu binden, verdunstet das colirte Decoct bis zur starken Syrupsconsistenz und setzt dann starken Weingeist zu, wodurch das braune geschmacklose Gummi der Rinde niedergeschlagen wird. Die klare gelbe Flüssigkeit giebt durch Verdunsten und Abwaschen mit kaltem Wasser das Salicin in kleinen Krystallen von blendend weisser Farbe. BRACONNOT fand in vielen Weidenrinden kein Salicin, dagegen konnte es aus der Rinde mehrerer Pappelarten dargestellt werden (Pharm. Centralbl. 1830. S. 513), und zwar wird hierzu das minder gefärbte Decoct von *Populus alba* mit Bleiessig gefällt, der Bleiüberschuss aus der klaren und farblosen Flüssigkeit durch Schwefelsäure entfernt und die Flüssigkeit sofort bis zur Consistenz eines ganz klaren Syrups abgedampft, ein wenig Knochenkohle hineingerührt und die Flüssigkeit kochend filtrirt. Binnen wenigen Stunden gesteht sie zu einer einzigen krystallinischen Masse, die man stark in Leinwand ausdrückt, nochmals in kochendem Wasser auflöst und umkrystallisirt.

Das Salicin bildet kleine weisse, perlmutterglänzende Krystalle von höchst bitterm weidenrindenähnlichen Geschmacke. Es ist sehr löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether. Es schmilzt einige Grade über dem Siedepunkte des Wassers und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Hierbei verliert es kein Wasser. Es ist keine Pflanzenbase. Salzsäure, Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es in der Kälte auf, ohne es zu verändern, so dass es nach Wegnahme der Säuren durch ein Alkali wieder krystallisirt erhalten werden kann; von concentrirter Schwefelsäure wird es schön roth gefärbt, und dieses Verhalten giebt ein bequemes Mittel ab, die verschiedenen Weidenrinden auf ihren Salicingehalt zu prüfen, so dass sich aus der mehr oder weniger intensiv orangerothen bis purpurrothen Färbung, welche die entblösste frische und mit einem Tropfen Schwefelsäure benetzte Rinde annimmt, auf die relative Menge des darin enthaltenen Salicins schliessen lässt. In der Wärme wirken auch die andern Säuren zersetzend ein. Von ätzenden Alkalien wird es selbst in der Hitze ohne Zersetzung aufgelöst.

Das Salicin ist Gegenstand vielfältiger chemischer Untersuchungen gewesen. Es gehört zu denjenigen Körpern, welche BERZELIUS Paarlinge nennt und die besonders in der organischen Chemie vorkommen, und welche häufig, aber nicht immer, die Rolle einer Säure oder einer Basis spielen. Die elementare Zusammensetzung des Salicins ist nämlich $C^{26}H^{18}O^{14}$, wonach es in 100 Theilen besteht aus 54,55 Kohlenstoff, 6,29 Wasserstoff und 39,16 Sauerstoff. Es lässt sich aber betrachten als eine Verbindung von Salingenin, $C^{14}H^{8}O^{4}$, und Zucker $C^{12}H^{10}O^{10}$. Wird nämlich Salicin mit Synaptas oder auch mit einer Emulsion von süssen Mandeln bei einer Temperatur von 40° C. behandelt, so zerfällt es in Zucker und eine in perlmutterglänzenden rhombischen Tafeln krystallisirende Substanz, die PIRIA Salingenin genannt hat. (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1845. LVI. 35.)

Die Weidenrinde lässt sich nur schwierig pulvern; das Pulver ist locker und leicht. Zweckmässiger wird sie in der Abkochung oder im Extracte ver-

Digitized by Google

ordnet; 16 Unzen Rinde geben 3 Unzen wässriges Extract. Als adstringirendes Mittel ist die Weidenrinde schon von griechischen und römischen Aerzten gebraucht worden.

Cortex Simarubae. *Simarubarinde. Ruhrrinde.*

(Simaruba officinalis DeC. et Simaruba medicinalis Endlicher. Simarubeae.)

Die Rinde der Wurzel von der ersteren in langen, flachen oder beinahe flachen, zähen, 2 Linien dicken, höckerigen, röthlich-gelblichen Stücken, die äussere Rinde runzlich, sehr dünn, die innere sehr dick, faserig, mit dünnen leicht trennbaren Fasern, von bitterm Geschmacke. Der Baum ist in Guiana einheimisch, von wo die Rinde angebracht wird.

Die Rinde von S. medicinalis Endlicher (S. amara Hayne) *ist blässer, zäher, mehr höckerig und bitter. Sie wird aus Jamaica zugeführt und kann gleichfalls angewandt werden.*

Simaruba officinalis DeC. *Officinelle oder Guiana'sche Simaruba.*
Synon. Quassia Simaruba Linn. (non Wright.)
Simaruba amara Aubl. (non Hayne); Simaruba Guyanensis Rich.
Abbild. Descourt. Fl. méd. d. Ant. T. 14.
Simaruba amara Hayne. *Bittere Simaruba.*
Synon. Simaruba medicinalis Endlicher. Quassia Simaruba Wright.
Abbild. Hayne IX. 15. Pl. med. 382. G. u. v. Schl. 240. 241.
Syst. sexual. Cl. X. Ord. 1. Decandria Monogynia.
Ord. natural. Magnoliae Juss. gen. Simarubeae DeC.

Der erstere dieser beiden Bäume, der in Guiana und auf den caraibischen Inseln in allen Wäldern häufig wächst, liefert die ächte Simaruba- oder Ruhrrinde; der zweite, die bittere Simaruba, wurde von Will. Wright 1772 in den Wäldern von Jamaika häufig gefunden und für die Mutterpflanze der ächten Rinde gehalten; aber schon Murray fand die Rinde des letztern Baumes verschieden von der ächten Ruhrrinde. Man warf beide verschiedene Bäume zusammen, bis Hayne sie streng trennte.

Die bittere Simaruba ist ein hoher und dicker Baum mit vielästiger Krone; die Rinde des Stammes ist in der Jugend glatt, grau, gelb gefleckt, innerhalb weisslich und faserig, im Alter grauschwarz. Die abwechselnd stehenden Blätter sind paarig-gefiedert, mit wechselsweise stehenden, kurz gestielten, fast lederartigen, umgekehrt-eirunden, kurz- und stumpf-zugespitzten, ganzrandigen, gerippt-aderigen, auf beiden Seiten glatten, unterhalb matten, blässern, an einem stielrunden, glatten, gemeinschaftlichen Blattstiele stehenden Blättchen. Die obersten Blätter sind dreizählig. Die Blüthen zweihäusig in gipfel- und achselständigen laxen Trauben, die zusammen einen rispenartigen Blüthenstand bilden. Die Frucht besteht aus fünf auf dem rundlichen, niedergedrückten Fruchtboden sitzenden, länglich zusammengedrückten, glatten, einnüssigen Steinfrüchten.

Die Mutterpflanze der ächten Ruhrrinde, *Simaruba officinalis* DeC., kann mit der Hayne'schen Pflanze nicht vereinigt werden, denn sie unterscheidet sich durch die Rinde, durch die einhäusigen Blüthen (sogar männliche und weibliche Blumen in demselben Blüthenstande) und durch die erhaben-netzförmig-aderigen Steinfrüchte.

Digitized by Google

Die officinelle Wurzelrinde erhalten wir in 2 Fuss und drüber langen, etliche Zoll breiten, zusammengerollten, der Länge nach mehrmals zusammengewickelten Stücken, 1—2 Linien dick, von faserigem Gewebe, biegsam, ungemein zähe, von hellbräunlich grauer Farbe, äusserlich mit rundlichen, scharf anzufühlenden Erhabenheiten besetzt, auf der inwendigen Fläche meistens glatt, zuweilen noch von einem aufsitzenden Splinte rauh, ohne Geruch und von einem rein bittern, sich allmählig erst beim Kauen entwickelnden Geschmacke, ohne irgend etwas Zusammenziehendes.

Verwerflich sind die Stücke, welche auf der äussern und innern Oberfläche dunkelbraun und dabei fast ohne Geschmack sind, sowie die holzigen, weniger zähen Stücke, denen die rundlichen Erhabenheiten fehlen.

Das Wasser zieht aus der Rinde sehr leicht die Bitterkeit aus; der Aufguss hat eine helle gelbliche Farbe. Die Abkochung ist, so lange sie noch heiss ist, gelb und durchsichtig, beim Erkalten wird sie trübe und röthlichbraun. Weingeist zieht eine bräunlichgelbe Tinctur aus.

Morin (Taschenb. 1824. S. 118; Berl. Jahrb. XXIV. 2. S. 84) behandelte die Rinde mit Aether, welcher ein gelbes Weichharz von scharfem und gewürzhaftem Geschmacke auszog, das seine Weichheit und seinen Geschmack vorzüglich einem kleinen Antheile von ätherischem Oele verdankte, welches durch darüber abgezogenes Wasser davon getrennt, diesem den Geschmack der harzigen Substanz und einen der Benzoësäure ähnlichen Geruch mittheilte, während das Harz nach dem Erkalten sich nun von brüchiger Beschaffenheit zeigte. Kalilauge löste das Harz leicht auf und gab damit eine prächtig röthlichgelbe Flüssigkeit. Weingeist von 83 Procent zog nun aus der Rinde noch einen Antheil jenes Harzes, bittern Extractivstoff und Salze aus. Durch Abziehen des Weingeistes und durch Abwaschen des Rückstandes mit Wasser konnte ersteres getrennt und von allem Bitterstoffe befreit werden. Das Wasser enthielt nur das bittere Princip mit Säure und Salz verbunden, welche der Geschmack verrieth. Durch Krystallisation wurde salzsaures Kali, durch essigsaures Bleioxyd die Säure abgeschieden, welche sich als Aepfelsäure mit einem kleinen Antheile Gerbesäure (Eisensalze wurden geschwärzt und die Gallerte niedergeschlagen) bewies und auf diese Weise das wirksame bittere Princip der Simarubarinde in seiner Reinheit dargestellt. Dieses kam in allen seinen Eigenschaften und namentlich in dem indifferenten Verhalten gegen Metallauflösungen mit dem bittern Principe der Quassia überein. Es ist extractförmig, löst sich in Weingeist und Wasser auf, wird weder von schwefels. Eisen, noch salpeters. Kupfer und Blei, noch ätzendem salzs. Quecksilber niedergeschlagen, es besitzt einen sehr heftig bittern Geschmack; die Alkalien machen die Auflösung des Stoffes dunkler, schlagen aber daraus nichts nieder. Auch zeigte sich darin eine Aehnlichkeit des Verhaltens des auf obige Weise durch den Alkohol erhaltenen Extracts der Simaruba mit der Quassia, dass es, wie diese, ein ammoniakalisches Salz, und zwar wie es schien essigsaures Ammoniak, enthielt.

Die durch Aether und Weingeist erschöpfte Rinde gab an das Wasser, womit sie gekocht wurde, noch etwas Harz, Aepfelsäure und sauren äpfels. Kalk, an die Salzsäure, die dann angewandt wurde, oxals. Kalk, und endlich an die Kalilauge Ulmin ab.

Nach dieser Analyse enthält die Simarubarinde: 1) eine harzige Materie; 2) ein flüchtiges, den Geruch der Benzoësäure habendes Oel: 3) salzs. Kali; 4) ein Ammoniaksalz; 5) Aepfelsäure und Spuren von Galläpfelsäure; 6) Quassia; 7) äpfels. und oxals. Kalk; 8) einige Mineralsalze, Eisenoxyd und Kieselerde; 9) Ulmin und Holzfaser.

Die Simaruba wird im Aufgusse oder auch in der Abkochung verordnet.

Digitized by Google

*Cortex Ulmi interior. *Innere Ulmenrinde. Rüsterrinde.*

Ulmus campestris LINN. *Die gemeine Rüster oder Ulme.*
Abbild. HAYNE III. 15. Pl. med. 104.
Ulmus effusa LINN. *Die Traubenrüster.*
Abbild. HAYNE III. 17. Pl. med. 103.
Syst. sexual. Cl. V. Ord. 2. Pentandria Digynia.
Ord. natural. Ulmaceae RICH. Amentaceae JUSS. gen.

Die gemeine Ulme ist ein schnell wachsender, starker, gerader und ansehnlicher Baum, welcher eine Höhe von 60—80 Fuss erreicht. Er findet sich an den Rändern der Wälder und Dörfer und wird häufig in Alleen gepflanzt. Die glatte Rinde desselben ist bräunlich-aschgrau und an alten Stämmen etwas rissig; die Aeste sind immer glatt. Die abwechselnden Blätter sind kurzgestielt, dunkelgrün, eiförmig, zugespitzt, am Grunde ungleich und doppelt gesägt. Die grün-röthlichen, fast stiellosen Blumen stehen in Haufen zusammengedrängt an den äussersten Zweigen. Der Kelch ist bleibend, einblätterig, inwendig gefärbt und fünfspaltig. Die Blumenkrone fehlt. Die 5 Staubfäden haben dunkelrothe Staubbeutel. Die Frucht (Flügelfrucht) ist glatt, kreisrund, dünn, an der Spitze herzförmig ausgeschnitten, einfächerig und einsamig.

Die Traubenrüster erreicht gleichfalls eine bedeutende Höhe und Stärke, wächst aber langsamer. Die Aeste sind lang, abstehend und mit zahlreichen kurzen zweireihigen, sparrig abstehenden Zweigen besetzt. Die Rinde ist an dem jungen Stamme und den Aesten glatt, bräunlich oder schwärzlich, und nur an den jüngsten Zweigen behaart. Die vor den Blättern ausbrechenden Blüthen sind hier gestielt, wodurch sich diese Art unterscheidet. Die Frucht ist eine runde, häutige, gelbliche, flach zusammengedrückte einsamige Flügelfrucht, die am Rande mit zarten Haaren gewimpert ist.

Von beiden Bäumen wird die bisher officinell gewesene Ulmenrinde, Rüsterborke, von den dünnsten Aesten alter Bäume oder von den Stämmen junger Bäume gesammelt und von der äussern, spröden, rauhen, braunen, geruch- und geschmacklosen Oberrinde befreit. Die innere Rinde ist im frischen Zustande gelblich, getrocknet aber rothbräunlich und hat einen sehr schleimigen, etwas scharfen, bitterlichen, zusammenziehenden Geschmack, aber keinen Geruch. Die Rinde der ganz jungen Zweige enthält eine solche Menge des Schleims, dass er sich in Fäden ziehen lässt.

Nach VAUQUELIN (SCHER. J. IV. S. 82) enthält der im Mai aus dem Stamme gezapfte Saft essigs. Kali, essigs. Kalk, vegetabilische Materie, kohlens. Kalk und Talk, Kohlensäure, eine Spur Syrup, schwefels. und salzs. Kali. Durch das Aufbewahren zersetzt sich der Saft und enthält dann freies Kali. VAUQUELIN untersuchte auch eine schwarze und weisse Substanz, aus den Geschwüren alter kranker Ulmenbäume fliessend und an der Rinde trocknend. Er fand, dass die Bildung und Absonderung des Kali's, im Vergleiche zu dem Kaligehalte des gesunden Saftes, erstaunend gross sei. BRACONNOT (Journ. f. prakt. Chem. 1846. XXXVIII. 283.) hat im Allgemeinen ähnliche Resultate erhalten.

Durch Alkohol und Aether wird aus der Ulmenrinde ein grünes klebriges Fett ausgezogen, welches ein Gemenge von einem fetten Oele mit einem Harze zu sein scheint; es hat wenig Geschmack, der sich jedoch nach einiger Zeit als eine Schärfe im Schlunde offenbart. Man erhält es in Menge, wenn man den im Wasser unlöslichen Theil des Alkoholextracts mit Aether behandelt, welcher eine geringe Menge einer braunen, dem Gerbesäureabsatze ähnlichen Materie zurücklässt. Wasser zieht aus dem Alkoholextracte ein braunes Extract aus,

Digitized by Google

welches unangenehm, aber weder bitter noch zusammenziehend schmeckt. Es fällt die Leimauflösung, färbt die Eisenoxydsalze durchsichtig schwarzgrün und schlägt die Bleizuckerauflösung mit dunkelgelber Farbe nieder. Nach DAVY's Angabe enthält die Ulmenrinde 2,7 Proc. ihres Gewichts Gerbesäure. Aus der mit Alkohol extrahirten Rinde zieht Wasser Gummi und äpfels. Kalk aus und lässt einen in kaltem und in kochendem Wasser unlöslichen Pflanzenschleim zurück, von dem aber durch Kneten der ausgezogenen Rinde mit den Händen in Wasser eine bedeutende Menge sich losweichen lässt, so dass die Flüssigkeit davon schleimig wird. Bringt man diese auf ein Seihetuch, so fliesst das Wasser langsam ab und der Schleim sammelt sich an. Er gehört im Allgemeinen zum Pflanzenschleime, und steht nach BRACONNOT dem Leinsamenschleime am nächsten. In Verbindung mit dem Extractivstoffe der Rinde wird er bei dem Eintrocknen des aus dem Baume heraustretenden Pflanzensaftes durch Einwirkung der Luft und des Alkali's in eine braune unauflösliche Substanz umgewandelt, die man mit dem Namen Ulmin belegt hat, welche Benennung dann wenig passend auf eine grosse Menge ähnlicher in Wasser unlöslich gewordener, in Aetzkali aber löslicher, dem Extractabsatze nahe stehender Substanzen ausgedehnt worden ist.

Die Ulmenrinde wird in der Abkochung verordnet; wegen des Gehalts an Kochsalze darf diese nicht mit Quecksilbersalzen, und wegen des adstringirenden Stoffes nicht mit Eisensalzen oder überhaupt mit metallischen Salzen vermischt werden.

Die polnischen Bauern verfertigen aus der zähen Rinde eine Art Schuhe, welche sie Paräsken nennen.

* Cortex Winteranus. *Winter'sche Rinde.*

Drymis Winteri FORSK. *Winter's Rindenbaum.*
Synon. Wintera aromatica LINN.
Abbild. PLENCK 439. HAYNE IX. 6. Pl. med. 372.
Syst. sexual. Cl. XIII. Ord. 7. Polyandria Polygynia.
Ord. natural. Magnoliaceae.

Dieser Baum ist in den sonnigen Thälern des südlichen Amerika's, bei der magellanischen Meerenge, wo er zuerst 1577 von dem Capitain WINTER entdeckt wurde, nach v. MARTIUS auch in Brasilien einheimisch.

Der Stamm ist in Hinsicht der Grösse sehr verschieden, so dass er von 6—40 Fuss Höhe vorkommt; er ist mit einer aussen grauen, innen braunen aromatischen Rinde bekleidet. Die Blätter stehen abwechselnd, sind gestielt, länglich, gegen das Ende etwas breiter und stumpf zugespitzt, glatt, lederartig, oben dunkelgrün, unten blaugrün, 3—4 Zoll lang, 1—1½ Zoll breit. Die Blüthen sind ziemlich klein und stehen bald einzeln, öfter zu 5—8 vereinigt auf 1—3blumigen Blattstielen, in den Blattwinkeln der obern Blätter oder gipfelständig. Der Kelch besteht aus drei bräunlichen Blättchen. Die Blumenkrone ist aus 6—10 weissen Blumenblättern gebildet. Die zahlreichen (ungefähr 30) Staubfäden sind kurz, die Staubbeutel gross und gelb. Die Frucht: 4—6 umgekehrt-eiförmige, einfächrige Beeren, im Kreise auf dem Befruchtungsboden stehend.

Die Rinde (*Cortex Winteri*, *C. Winteranus verus*, *C. Magellanicus*) wurde im Jahre 1577 von WINTER nach Europa gebracht und nach ihm benannt. Sie kommt in Stücken von verschiedener Länge, 3—6 Zoll, im Handel vor. Die Dicke dieser zusammengerollten Stücke beträgt oft kaum einen Zoll, oft zwei

Digitized by Google

Zoll und drüber. Die Rinde selbst ist ungefähr 3 Linien dick, aussen bald mit einer dicken, runzligen Oberhaut versehen, bald glatt, gelblich, gerunzelt oder röthlichgrau, mit oder ohne dunklere Narben von sternförmigen Erhabenheiten, die in ihrem frischen Zustande auf der Oberhaut fest haften, innen röthlichbraun, zimmtfarbig, auf dem Bruche dicht und körnig. Die Rinde verbreitet, besonders wenn sie gerieben wird, einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, und besitzt einen sehr starken, brennend scharfen, aromatischen Geschmack, der beim längern Kauen etwas zusammenziehend, wenig bitter wird.

Die Rinde giebt bei der Destillation ein gelbes, durchdringend riechendes, ätherisches Oel von terpenthinartigem Geschmacke, welches nach Henry specifisch leichter als das Wasser ist, nach einiger Zeit aber butterhaft wird und zu Boden sinkt.

Henry (Almanach 1821, S. 118) hat die Untersuchung dieser Rinde eben so wie bei *Canella alba* ausgeführt, und in 1000 Theilen gefunden: flüchtiges Oel 5; scharfes Harz 110; Farbestoff und eisenbläuende Gerbesäure 70; Stärkemehl und Farbestoff 24; schwefels., essigs., oxals. Kali, Chlorkalium und Rindensubstanz 791. Die Abkochung der Rinde wird von Eisensolution blauschwarz, von salpeters. Baryterde aber gelblichweiss gefällt.

Crocus. *Safran.*

(Crocus sativus L. Irideae.)

Die aus den Blumen ausgezogenen und getrockneten Narben, in drei oberhalb breitere Lappen gespalten, mit etwas gerissenen Spitzen, von rothgelber Farbe, angenehmem Geruche, und süsslichem aromatischen Geschmacke. Sehr oft hängt noch der Griffel an, an der gelben Farbe erkennbar. Die Pflanze wächst, wie es scheint, im Oriente wild, sie wird aber in verschiedenen Gegenden Europa's angebaut. Er muss von dem Lichte entfernt aufbewahrt werden. Man hüte sich vor dem verfälschten.

Crocus sativus Linn. *Aechter Safran.*

Abbild. Plenck 32. Hayne VI. 25. Pl. med. 58. G. u. v. Schl. 173.

Syst. sexual. Cl. III. Ord. 1. Triandria Monogynia.

Ord. natural. Irideae.

Der Safran ist ein ausdauerndes Zwiebelgewächs, welches in mehreren Ländern des Orients, auch in Sicilien und in einigen Gegenden Italiens, auf den thracischen, helvetischen und pyrenäischen Alpen, in Spanien und Portugal, der Türkei u. s. w. auf Bergen und in Thälern wild wächst. In Spanien, Frankreich, Sicilien, Böhmen, Niederöstreich an der Donau, Baiern, Schlesien und andern mittägigen Provinzen Deutschlands wird er in Gärten und auf Feldern mit vielem Fleisse angebaut und durch Cultur vervollkommnet. Bei uns wird er häufig als Zierpflanze in Gärten gezogen, wo er durch Verschiedenheit und mannigfache Abänderung der Farbe der Blumen einen angenehmen Anblick gewährt.

Die Wurzel ist eine rundliche Zwiebel von der Grösse einer Nuss, mit langen Wurzelfasern an ihrem untern Theile. Die linienförmigen, spitzen, schmalen, auf der obern Fläche rinnenförmigen Blätter erscheinen in einem Büschel nach der Blüthe aus der Wurzel, am Grunde von mehreren ungleichen, schief abge-

Digitized by Google

stutzten weissen Scheiden umgeben. Zwischen den Blättern, welche jedoch erst später hervorkommen, erhebt sich die Blume, bestehend aus einer Blumenhülle (*Perianthium*) mit sehr langer Röhre, die sich in einen glockenförmigen, sechslappigen, veilchenblauen Saum erweitert, aus 3 Staubfäden mit pfeilförmigen Staubbeuteln, die auf dem Schlunde der Röhre sitzen, und aus einem Fruchtknoten, der unterständig ist und meist in der Zwiebel steckt, sich aber in einen sehr langen Griffel endigt, welcher sich innerhalb der Röhre der Blüthenhülle in 3 Narben spaltet, deren jede röhrenförmig eingerollt, nach der Spitze zu dicker werdend, am Endrande in 3 Einschnitte, die zugerundet, feingekerbt sind, gespalten, am Grunde gelblich ist, nach dem Ende zu immer dunkler ins Safrangelbe, fast bis ins Scharlachrothe übergehend. Die Frucht ist eine eiförmige dreiklappige Kapsel.

Der Safran blüht im September und October. Die Fortpflanzung desselben geschieht durch die Zwiebeln. Er vermehrt sich durch die Wurzelbrut sehr stark, besonders wenn er an demselben Orte einige Jahre stehen bleibt. Er kommt in jedem Boden, in einem offenen und ebenen Lande sehr gut fort. So zieht man in Sicilien in der Nähe von St. Filippo den Safran auf wohl gepflügtem und gedüngtem Sandboden und pflanzt ihn in jedem Monate, ausser dem November und December, legt den Samen sehr nahe aneinander und jätet alles Unkraut aus. Die erste Ernte erfolgt nach acht oder zehn Monaten. Auch in Persien wird Safran auf sehr losem Sandboden gebaut. (Pharm. Centr.-Bl. 1835. S. 684.)

Zur Einsammlung der officinellen Narben werden die Blumen im Herbste, eben da sie aufbrechen oder auch kurz vorher, am frühen Morgen abgepflückt, in Säcken nach Hause gebracht und die Fäserchen oder Narben mit einem ziemlichen Theile des Griffels selbst ausgezogen. Das Uebrige von den Blumen wird als unnütz weggeworfen. Hierauf wird in einem besonders eingerichteten Ofen das Trocknen mit der grössten Vorsicht vorgenommen, wobei anfänglich eine grössere, nachher aber eine sehr gelinde Hitze angewendet wird. Durch dieses Trocknen erhält man von 5 Pfunden frischen Safrans nur 1 Pfund trocknen. Zu einem Grane von diesem werden 14—16, und zu 16 Unzen 107,520, nach Andern 203,920 Blumen erfordert. Clamor Marquart aber fand, dass zu 16 Unzen frischen Safrans 10,848, und zu derselben Menge lufttrocknen Safrans 64,440 Blumen erforderlich waren.

Der Safran, wie er im Handel vorkommt, besteht nun aus den auf mancherlei Weise gekrümmten und in einander gedrehten Fäden, wovon die einzelnen, wenn man sie entwickelt, zolllang, an dem einen Ende dünn, nach dem andern Ende zu keilförmig erweitert, häutig, an diesem Ende abgestumpft und dreigekerbt, dabei dunkelroth oder rothgelb von Farbe, glänzend, nach dem dünnern Ende zu weissgelblich sind. Meistens sind einige helle Fäden mit untergemischt. Sie haben ein geringes Gewicht, sind weder feucht noch ganz trocken, sondern zähe und biegsam, lassen sich weich und etwas fettig anfühlen und sind schwer zu pulvern. Beim Reiben färben sie die Finger und beim Kauen den Speichel stark dunkel gelbroth und in geringer Menge vieles Wasser goldgelb. Der Geruch eines guten Safrans ist stark, gewürzhaft, eigenthümlich, etwas betäubend; der Geschmack bitterlich, balsamisch, etwas scharf.

Man unterscheidet im Handel verschiedene Sorten Safran und hielt sonst den orientalischen, der aus Aegypten, Natolien und andern Gegenden des Orients bezogen wurde, für den besten. Jetzt wird er jedoch seines hohen Preises und seiner häufigen Verfälschungen wegen nicht mehr so geachtet als der spanische, französische, bairische, östreichische; und von diesen wird vorzüglich der, welcher in der Landschaft Gatinois gebaut und daher *Crocus de Gatinois* genannt

Digitized by Google

wird, geschätzt. Der italienische Safran ist blässer, färbt aber doch sehr stark; der englische ist sehr trocken, leicht zu pulvern und daher gewöhnlich schlecht.

Der Safran verliert durchs Alter viel an Kraft und muss in fest zu verschliessenden, steinernen oder zinnernen Gefässen oder Büchsen fest eingedrückt, mit Blase verbunden, und gegen das Licht geschützt aufbewahrt werden.

Das Pulver hat eine dunkel gelbrothe Farbe, wird durch Zerstossen in einem gelind erwärmten Mörser bereitet und muss nur auf kurze Zeit vorräthig gehalten werden.

Der Safran ist vielfältigen Verfälschungen unterworfen. Er wird mit Saflorblumen, lang geschnittenen Granatblumen, Ringelblumen u. s. w. vermischt, die gewöhnlich erst in einem Auszuge von ächtem Safran eingeweicht werden. Man erkennt eine solche Verfälschung an den dünnen weisslichen, hellgelben oder rothgelben, aber nicht mit den charakteristischen weissgelblichen Endspitzen versehenen, sondern gleichförmig gefärbten Fäden, die sich darunter befinden. Deutlicher noch erkennt man diese Verfälschung, wenn man den Safran in Wasser aufweicht, wodurch die Gestalt der genannten Blumentheile erkennber wird, die nicht die stumpfen dreitheiligen Narben des Safrans erkennen lassen. Auch sollen die Ringelblumen eine gesättigtere röthere Tinctur geben als ächter Safran. Bei einer groben Verfälschung des Safrans mit gekochtem geräucherten Rindfleische finden sich schwärzliche Fäden darunter, die beim Verbrennen auf Kohlen einen Geruch wie von verbranntem Horne verbreiten. Ein mit Weingeist bereits ausgezogener Safran ist blässer von Farbe, schwächer von Geruche, färbt weniger stark und die Farbe der einzelnen Fäden ist gleichförmig. Ein solcher Betrug ist durch Vergleichung mit ächtem Safran bald zu erkennen, etwas schwieriger aber, wenn ein solcher Safran mit ächtem vermischt worden. Hierher gehört auch der unter dem Namen Feminell im Handel vorkommende Safran. Dieses besteht, worauf auch schon der Name deutet, nach Th. Martius (Pharm. Centr.-Bl. 1833. S. 443) aus den gelben Griffeln der Crocusblumen, welche aus dem gesammelten Safran durch besondere Leute ausgesucht werden, und von denen ein Pfund roher Safran im Durchschnitte 8, ja sogar bis 12 Loth liefert. Diese Griffel, auch Abgang genannt, werden mit den beim Aussuchen zerrissenen Theilchen des guten Safrans vermischt, und nachdem man ihnen durch Butter und warmes Wasser die Farbe des guten Safrans zu ertheilen gesucht hat, zu wohlfeileren Preisen in den Handel gebracht. Jedoch kommt auch ein Feminell vor, welches aus den mit Fernambukholzdecoct u. s. w. gefärbten Strahlenblumen von *Chrysanthemum Leucanthemum* und von *Calendula officinalis* besteht.

Der Safran ist von Bouillon-Lagrange und Vogel (Trommsd. J. XXI. 1. S. 206) und später von Henry (Trommsd. N. J. VI. 2. S. 65) untersucht worden. Nach der erstern Analyse enthalten 100 Th. lufttrocknen Safrans: Wasser 10; flüchtiges Oel 1,04; Gummi 6,50; Safranstoff, Polychroit, 65,00; wachsartige Materie 0,50; parenchymatösen Stoff 10,00; Verlust 6,46. Nach Henry kann aber das flüchtige Oel, welches den gewürzhaften Geruch des Safrans und einen bittern scharfen brennenden Geschmack hat, durch Destillation des Safrans mit Wasser allein nicht sämmtlich erhalten werden, weil der Safranstoff noch 20 Proc. flüchtiges Oel zurückhält, welches ihm nur durch Aetzlauge entzogen werden kann. Henry destillirte also 1 Unze Safran mit 8 Unzen gesättigter Kochsalzlösung und 4 Unzen Aetzkalilauge, und erhielt nun $\frac{1}{32}$ des gelblichen Safranöls.

Den farbigen Extractivstoff des Safrans nannten Bouillon-Lagrange und Vogel Polychroit, weil seine gelbe Farbe durch Säuren verschieden gefärbt wird. Schwefelsäure färbt die Auflösung desselben indigoblau mit einem Stiche

Digitized by Google

in Lila, Salpetersäure färbt sie grün, und giebt nach ungleichem Zusatze von Wasser verschiedene Nuancen. Man erhält diesen Farbestoff, wenn man Safran mit Wasser auszieht, zum Extracte abdampft, dieses mit Weingeist auszieht und wieder abdampft; es bleibt eine honigartige, durchsichtige, rothgelbe glänzende Masse von unangenehmem Geruche und einem bittern, etwas scharfen Safrangeschmacke, die nicht nur in Wasser sich leicht löst, sondern auch nach völligem Eintrocknen an der Luft wieder feucht wird. Dieses Polychroit besteht aber nach HENRY aus 20 Proc. flüchtigem Oele und 80 Proc. reinem Farbestoffe. Setzt man zu einer concentrirten wässrigen Auflösung desselben etwas Aetzkali oder Aetznatron hinzu, so scheidet sich der grösste Theil des Farbestoffs in Flocken ab, und nur ein kleiner Theil bleibt nebst dem flüchtigen Oele und dem Kali vereint in der Flüssigkeit, kann aber durch Säuren abgeschieden werden. Er ist dann pulverförmig, trocken scharlachroth, angefeuchtet gelb, geruchlos, ein wenig bitter schmeckend, wenig löslich in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser, aber sehr löslich in starkem Weingeiste. Er löst sich in flüchtigen und fetten Oelen, in Aether und auch in kalischen Laugen, und zwar dann sehr leicht, wenn diese concentrirt sind. Diese letztere Lösung hat eine schöne gelbe Farbe und durch Säuren wird der Farbestoff daraus gefällt. Von diesem Farbestoffe sind 42 Proc. in dem Safran enthalten, der nach HENRY ausserdem auch noch Aepfelsäure enthält. Die Farbe des Safrans und seiner Auflösungen wird durch Licht gebleicht, vor dem sie also geschützt werden müssen. Der Safran geht in mehrere Arzneimittel ein. Das Pulver desselben wird durch Zerreiben in einem erwärmten Mörser bereitet.

Cubebae. *Kubeben.*

(Piper Cubeba L. d. Sohn, BLUM's und nicht der übrigen Autoren.)
[Cubeba officinalis MIQUEL. Piperaceae.]

Die getrockneten, ziemlich harten, fast kugelrunden, an der Basis durch die stielförmige längere Frucht verdünnten, netzartig runzligen Beeren, von grauschwarzer Farbe, in der Grösse dem schwarzen Pfeffer gleichkommend, einfächrig, mit einem einzelnen Samen, von angenehmem Geruche und gewürzhaft scharfem Geschmacke. Sie werden von der Insel Java zugeführt.

Piper Cubeba LINN. d. Sohn. *Der Kubebenpfeffer.*
Synon. Cubeba officinalis MIQUEL.
Abbild. Pl. med. 22. G. u. v. SCHL. 230. KLOTZSCH I. 8.
Syst. sexual. Cl. II. Ord. 3. Diandria Trigynia.
Ord. natural. Urticeae JUSS. Piperaceae RICH.

Der Kubebenpfeffer ist auf der Insel Java, Mauritius, Prinz Wales-Insel, auf Isle de France und in Guinea einheimisch. Der Stengel ist strauchartig, rundlich, gegliedert, und steigt kletternd an Baumstämmen auf. Die Blätter sind alle gestielt, aber von sehr verschiedener Gestalt; an dem untern Theile des Stengels sind sie vollkommen herzförmig-spitz, an dem obern Theile eiförmig-länglich, spitz, unten blassgrün, 1—3 Zoll lang und 8—12 Linien breit. Die Blüthen stehen in Kätzchen in den Winkeln der Blätter und sind getrennten Geschlechts.

Digitized by Google

Die unreifen getrockneten Früchte dieses Strauches kommen unter dem Namen Kubeben in den Handel; sie bilden runde Körner, von der Grösse kleiner Erbsen, mehr oder weniger runzlig, mit den ansitzenden dünnen 3—4 Linien langen Blüthenstielchen, von grauschwärzlicher oder dunkelbrauner Farbe. Ihre äussere, leicht zerbrechliche, dünne, aderig-netzförmige Schale umschliesst einen unausgebildeten, runden, glatten, harten, braunen oder schwärzlichen, innerhalb gelblich-weissen öligen Samenkern. Die Schale riecht angenehm, hat aber wenig Geschmack, der Kern hingegen hat einen bitterlichen, scharfen, pfefferartig-gewürzhaften Geschmack, der hinterdrein etwas Kühlendes hat. (Ueber Kubeben und deren Abstammung vergl. Miquel im Pharm. Centr.-Bl. 1839. 415.)

Da in der neuesten Zeit der Verbrauch der Kubeben sich vermehrt hat, so ist auch Klage geführt worden über Verfälschung derselben, namentlich mit Piment und mit Kreuzbeeren. Die erstere Verfälschung ist leicht zu bemerken, etwas schwieriger die andere. Die Kubebe ist eine einsamige Beere mit einem Stiele, den man nicht abbrechen kann, ohne dass sich an der Beere eine Bruchfläche zeigt; die Kreuzbeere dagegen ist viersamig, der Stiel gewöhnlich länger, etwas gekrümmt, und sitzt so, dass man ihn abbrechen kann, ohne dass die Beere verletzt wird. Der Geschmack unterscheidet sie überdem am bestimmtesten.

Trommsdorff (J. XX. 1. S. 69) erhielt bei einer Untersuchung der Kubeben aus 16 Unzen derselben: bittern Extractivstoff mit thierisch-vegetabilischer Materie und etwas essigs. Kali 4 Unzen 4 Drachmen; gummigen Extractivstoff 1 U. 4 Dr.; schmieriges braungrünes Harz 2 U. 4 Dr.; ätherisches Oel 2⅞ Dr.; holzigen Rückstand 8 Unzen. Vauquelin (Berl. Jahrb. XXIV. 1. 1822. S. 162) fand: ein flüchtiges dickliches Oel, ein dem Kopaivabalsam ähnliches schmieriges Harz, eine geringe Menge eines andern gefärbten Harzes, eine gummige Materie, ein dem Extractivstoffe der Hülsenfrüchte ähnliches Princip und einige Salze. 1000 Th. Kubeben gaben 65 Th. Asche, die aus kohlens., phosphors. und salzs. Kali, phosphors. Magnesia und Spuren von Eisen und Mangan bestand. Nach Monheim (Bucheh. Repert. 1833. XLIV. S. 190) enthalten 100 Th. Kubeben: Holzfaser 64,0; Extractivstoff 6,0; Kubebin 6,0; wachsartigen Stoff 3,0; grünes flüchtiges Oel 2,5; gelbes flüchtiges Oel 1,0; balsamisches Harz 1,5; Chlornatrium 15,5. Die eingeäscherte Holzfaser gab viel kohlens. und salzs. Kali und Natron. Das Kubebin ist noch mit einem scharfen Weichharze verbunden und scheint nach Monheim mit dem Piperin identisch zu sein. Es ist löslich in Alkohol, Aether, fetten Oelen und Essigsäure, unlöslich in Terpenthinöl und verdünnter Schwefelsäure, schmilzt bei + 20° C. = 16° R., siedet bei + 30° C. = 24° R., verflüchtigt sich in weissen Dämpfen, welche sich zu einer dicken Flüssigkeit von scharfem, der Pfeffermünze ähnlichem Geschmacke, gelbbräunlicher Farbe und Kubebengeruch verdichten, die bei — 12,5° C. = 10° R. erstarrt, wobei nur wenig voluminöse Kohle in der Retorte zurückbleibt. Auch Cassola (Berz. Jahresber. XV. S. 342) hat durch Ausziehen der Kubeben mit Alkohol ein Balsamharz von gelblich-grüner Farbe und Terpenthinconsistenz, von süsslichem, hintennach scharfem Geschmacke dargestellt, welches er ebenfalls Kubebin nennt.

Das flüchtige Kubebenöl ist farblos, von schwach aromatischem Geruche, und aromatischem, kampherartigem, wärmendem, nicht bitterm Geschmacke, specifisch leichter als Wasser, an der Luft sich bald verdickend, wobei es auch an Farbe dunkler wird. Daher fällt auch die Menge desselben bisweilen sehr verschieden aus; so erhielt Oberdörffer aus 4 Pfunden frisch in Hamburg angekommenen Kubeben 8 Unzen flüchtiges Oel, jedoch erst nachdem diese Kubeben einer wiederholten Destillation unterworfen worden waren, was hier ebenso nöthig zu sein scheint, wie bei den Gewürznelken. Aus diesem Oele

Digitized by Google

scheidet sich bisweilen in der Ruhe ein krystallisirtes Stearopten, Kubebenkampher, aus, welches durch Auflösen in Aether und Alkohol und Umkrystallisiren frei von anhängendem Oele erhalten werden kann. Es ist nach BLANCHET und SELL (Annal. d. Pharm. VI. S. 294) $C^{16}H^{14}O$, und besteht hiernach aus 84,67 Kohlenstoff, 11,65 Wasserstoff und 6,67 Sauerstoff.

Das dem Kopaivabalsam ähnliche Harz, nach VAUQUELIN, wird durch Ausziehen der Kubeben mit starkem Alkohol in der Siedhitze erhalten. Es bleibt beim Abdunsten eine grüne (aus von den äussern Schalen befreiten Kubeben fast farblose) flüssige Materie von unangenehmem Geruche und bitterm, dem des Kopaivabalsams ähnlichem Geschmacke zurück, die auf Papier einen Fettflecken macht, und die an Wasser etwas einer extractiven Substanz abgiebt. Es fällt hiernach mit dem Kubebin CASSOLA's zusammen; das von MONHEIM dargestellte unterscheidet sich nur durch den geringeren Gehalt an flüchtigem Oele, und seine davon herrührende festere Consistenz.

Nach CAPITAINE und SOUBEIRAN (Annal. d. Pharm. 1839. XXXI. 190.) ist das von MONHEIM dargestellte Kubebin nicht das wahre; dieses erhält man dadurch, dass das bei der Bereitung des flüchtigen Kubebenöls zurückbleibende Mark mit Alkohol ausgezogen und das alkoholische Extract in Aetzkalilauge aufgelöst wird. Man wäscht das durch Säure gefällte Kubebin mit etwas Wasser, und reinigt es durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol. Das Kubebin ist weiss, geschmack- und geruchlos, aus kleinen Nadeln gruppenförmig vereinigt. Es ist nicht flüchtig. In Wasser und kaltem Alkohol kaum oder nur wenig löslich; in der Siedhitze aber nimmt der Alkohol so viel auf, dass die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Masse gesteht. In Aether, flüchtigen und fetten Oelen, wie auch in Essigsäure ist es löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es stark roth gefärbt. Das Kubebin ist neutral und scheint keine Verbindung einzugehen, aus der sein wahres Atomgewicht abgeleitet werden könnte. Durch die Analyse wurden als Bestandtheile gefunden: 67,95 Kohlenstoff, 5,80 Wasserstoff und 26,25 Sauerstoff. Aus der Formel $C^{34}H^{17}O^{10}$ erhält man 68,10 Kohlenstoff, 5,56 Wasserstoff und 26,25 Sauerstoff.

Die Kubeben werden in Pulverform verordnet.

Cuprum. *Kupfer.*

Das Kupfer war seit den ältesten Zeiten, weit früher als das Eisen bekannt. Es machte den Hauptbestandtheil in den Waffen und schneidenden Werkzeugen der ältesten Völker aus, welche gewöhnlich aus mit Zinn versetztem Kupfer bestanden. Die Griechen und Römer erhielten die grösste Menge ihres Kupfers von der Insel Cypern, woher es den Namen *Cyprium* bekam, welches nachher in *Cuprum* umgeändert worden.

Das Kupfer kommt ziemlich häufig vor, und zwar gediegen, oder als Oxydul oder Oxyd, am häufigsten aber durch Schwefel versetzt. Gediegen kommt es in den reichen Kupfergruben Nordamerika's oft in grosser Menge vor. Die bei weitem grösste Menge Kupfer wird aber aus dem Schwefelkupfer, welches gewöhnlich noch andere Schwefelmetalle, als Schwefeleisen u. s. w., beigemischt enthält, dadurch gewonnen, dass dieses wiederholt geröstet und geschmolzen wird, wobei sich Arsen und Schwefel verflüchtigen, das Kupfer aber ausgeschmolzen und nachher noch vielfach gereinigt wird. Aus den Cämentwassern (schwefelsaures Kupferoxyd enthaltend) wird es durch Eisen metallisch ausgeschieden.

Dieses Metall hat eine eigenthümliche rothbraune Farbe, ist stark glänzend,

Digitized by Google

hart, klingend, sehr hämmerbar und streckbar, von beträchtlicher Zähigkeit und 8,85 bis 8,95 spec. Schwere. Es hat einen etwas adstringirenden Geschmack, und lässt beim Reiben einen beschwerlichen eigenen Geruch erkennen, der sich auch zeigt, wenn man es mit schweissigen Händen anfasst. Bei einem Grade der Wärme, der noch lange nicht an die Glühhitze reicht, bemerkt man auf dem polirten Kupfer verschiedene Reihen prismatischer Farben. Das rothe Farbenbild jeder Reihe wird man immer dem Ende zunächst bemerken, welches am meisten erhitzt worden ist. Ohne Zweifel muss diese Wirkung der Oxydation zugeschrieben werden, denn bei einem grösseren Grade der Hitze geht dieselbe rascher von statten, so dass sich dünne pulverige Schuppen auf der Oberfläche bilden, die man leicht abreiben kann (Kupferasche, Kupferhammerschlag). Zu gleicher Zeit erhält die Flamme der Feuerung eine schöne bläulichgrüne Farbe. Bei einem noch grösseren Hitzegrade, bei + 4094° C. = 872,8° R., schmilzt das Kupfer mit bläulichgrüner Farbe. Bei langsamem Erkalten krystallisirt es.

Das Kupfer hat zum Sauerstoffe nur eine schwache Verwandschaft; zwar rostet es schon an der Luft etwas, doch ist die gebildete Rostschicht äusserst dünn und beschützt das darunter liegende Metall. Die Verbindungen des Kupfers mit dem Sauerstoffe werden von dem Wasserstoffgase aufgehoben und das Metall reducirt bei einer Temperatur, welche bei weitem noch nicht zum Glühen reicht. Erhitzt man Kupferoxyd auf einem kleinen eisernen, an einem Korke befestigten Löffel und taucht ihn schnell in eine mit Wasserstoffgas gefüllte Flasche, welche dabei durch den Kork verschlossen wird, so wird das Oxyd augenblicklich glühend, scheint zu brennen, und die innern Wände der Flasche beschlagen sich mit Wasser. Nach dem Erkalten findet man das Kupfer reducirt.

Wir kennen vom Kupfer vier Oxydationsstufen: das Oxydul, das Oxyd, das Superoxyd und die Kupfersäure.

a) Das Oxydul kommt in der Natur unter dem Namen Rothkupfererz vor; künstlich wird es dadurch gewonnen, dass 5 Th. Kupferoxyd mit 4 Th. feinen Kupferfeilspänen vermischt und in einem bedeckten Tiegel geglüht werden, wobei der früher an 5 Th. Kupferoxyd gebundene Sauerstoff sich gleichförmig den 4 Th. metallischen Kupfers mittheilt und hierdurch alles Kupfer in den Zustand des Oxyduls versetzt wird. Dieses hat eine kupferrothe Farbe und besteht aus 88,78 Kupfer und 11,22 Sauerstoff, ist zusammengesetzt aus einem Doppelatom Kupfer und 1 At. Sauerstoff, erhält also die Zahl $\dot{C}u$ = 894,390. Auch auf nassem Wege kann Kupferoxydul erhalten werden. Hierzu werden 1 Th. krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd und 1 Th. Milchzucker in 10 Th. Wasser gelöst, nöthigenfalls filtrirt, und der kalten Lösung so lange Aetzkalilauge hinzugesetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder vollständig gelöst hat, wozu 3 Th. Lauge von 1,333 spec. Gew. hinreichen. Die tief blaue Flüssigkeit wird im Wasserbade erwärmt unter beständigem Umrühren, bis die braune Trübung immer heller wird, und endlich fast zinnoberroth. Dann wird sogleich das Gefäss vom Feuer entfernt, und der Niederschlag abfiltrirt und gewaschen. Setzt man das Erhitzen zu lange fort, so geht der hellrothe amorphe Niederschlag in den krystallinischen Zustand über, und wird dunkel carmoisinroth. Noch länger erhitzt, oxydirt es sich theilweise höher, und bekommt ein schwärzliches Ansehen.

b) Das Oxyd. Man erhält dasselbe sowohl, wenn Kupfer beim freien Zutritte der Luft oder des Sauerstoffgases verbrennt, als wenn salpetersaures oder kohlensaures Kupferoxyd durch Glühen zersetzt wird. Es ist kohlschwarz und behält seine Schwärze im feinsten Pulver bei. Es bildet die Basis der gewöhnlichen Kupfersalze. Wird eine Auflösung von Kupfer durch Eintröpfeln in eine

Digitized by Google

kalte Lauge von kaustischem Kali gefällt, so entsteht ein blauer, voluminöser Niederschlag, welcher das Hydrat des Oxyds ist (d. h. gebundenes Wasser enthält), welches sich zwar in der Luft erhält, bei der Wärme des kochenden Wassers aber zersetzt wird und schwarzes Oxyd giebt. Dieses Kupferoxydhydrats bedient man sich wegen seiner schönen blauen Farbe als Malerfarbe. Das Kupferoxyd wird leicht und mit Wärmeentwickelung von den Säuren aufgelöst. Im Glühen verbinden sich auch die Alkalien und alkalischen Erden damit. Ueberschüssiges kaustisches Ammoniak löst die Salze des Kupferoxyds mit einer schönen dunkelblauen Farbe auf. Von den Oelen wird es mit grüner Farbe aufgelöst, so dass Oel, in kupfernen Gefässen aufbewahrt, sich davon grün färbt. Das Kupferoxyd besteht aus 79,825 Metall und 20,175 Sauerstoff, d. h. aus 1 At. Kupfer und 1 At. Sauerstoff, und erhält die Zahl $\dot{Cu}$ = 495,695. Wird Kupferoxyd einer Glühhitze ausgesetzt, welche ungefähr zum Schmelzen von Kupfer hinreicht, so giebt es 8 Proc. Sauerstoffgas aus, und es bleibt ein geschmolzenes schwarzes Oxyd-Oxydul zurück, welches $2\dot{Cu} + \dot{Cu}$ ist. Der Kupferhammerschlag besteht der Hauptsache nach aus Oxyd, enthält aber auch noch oxydulirtes und metallisches Kupfer.

c) Das Superoxyd. Es ist von THÉNARD vermittelst des Wasserstoffsuperoxyds dargestellt worden, und hat eine dunkel gelbbraune Farbe. Es enthält nach THÉNARD doppelt so viel Sauerstoff als das Oxyd, ist also $\ddot{Cu}$ = 595,695; Kupfer 66,432, Sauerstoff 33,568.

d) Kupfersäure. Dieselbe kann nur in Verbindung mit starken alkalischen Basen, nach FREMY, durch Detonation von Kupferfeile mit Salpeter, oder, nach KRÜGER, durch Vermischen von aufgelöstem salpetersauren Kupferoxyd mit unterchlorigsaurer Kalkerde, erhalten werden. Das durch Detonation erhaltene kupfersaure Kali löst sich mit Rosafarbe auf; die Lösung entwickelt aber bald Sauerstoffgas, und wird unter Abscheidung von Kupferoxyd farblos. Im zweiten Falle nimmt der anfangs grünliche Niederschlag bald eine dunklere Farbe an, und wird zuletzt carmoisinroth; er ist jetzt kupfersaure Kalkerde, die sich aber gleichfalls bald zu zersetzen und mit Brausen Sauerstoffgas zu entwickeln anfängt. Die Zusammensetzung der Kupfersäure ist noch nicht ermittelt.

Das Kupfer verbindet sich aber nicht nur mit dem Sauerstoffe, sondern auch mit vielen andern einfachen Stoffen, als mit dem Stickstoffe, Chlor, Jod, dem Phosphor, dem Schwefel und den meisten Metallen. Die Verbindung mit dem Chlor erfolgt flammend, wenn man nämlich Kupferfeilspäne in Chlorgas hineinträgt. Von den Legirungen des Kupfers mit andern Metallen sind viele in der Oekonomie und den Künsten von der grössten Wichtigkeit. Wird Zinn mit Kupfer zusammengeschmolzen, so entsteht die unter dem Namen Bronze bekannte Zusammensetzung. Die specifische Schwere der zusammengeschmolzenen Masse ist immer grösser, als man der Berechnung der Quantitäten und der specifischen Gewichte ihrer Bestandtheile nach annehmen müsste. Die zur Benutzung gebräuchlichen harten, klingenden und dauerhaften Compositionen aus Kupfer und andern Metallen (vergl. Zincum) werden gewöhnlich nicht von Kupfer und Zinn allein gemacht, sondern erhalten noch andere Zusätze, nämlich Blei, Zink oder Arsen. Mit dem Arsen bildet das Kupfer eine weisse spröde Composition, die unter dem Namen Tomback (Weisskupfer) bekannt ist; mit dem Zinke das Messing, welches noch nach den Verhältnissen der beiden Bestandtheile verschiedene andere Namen führt; mit Zink und Nickel das Neusilber u. s. w.

Das Kupfer ist sehr geneigt, sich bei Gegenwart von Säuren zu oxydiren,

Digitized by Google

und mit ihnen meistens auflösliche Salze zu bilden. Diese haben eine grüne oder blaue Farbe, und einen herben, metallischen, unangenehmen Geschmack. Durch überschüssig zugesetzte Aetzammoniakflüssigkeit werden sie zu einer sehr schön dunkelblauen Flüssigkeit aufgelöst. Kaliumeisencyanür bringt darin einen rothbraunen Niederschlag hervor. Durch Schwefelwasserstoff und hydrothions. Ammoniak werden sie schwarz gefällt. Auf einem in die Auflösung eingesenkten blanken Eisenstabe schlägt sich metallisches Kupfer nieder. Beim Glühen mit Soda auf der Kohle erhält man in der Reductionsflamme des Löthrohrs metallisches Kupfer.

Da nun die Kupfersalze auf den Organismus giftig wirken, sie sich aber leicht bilden, wenn selbst nicht saure Flüssigkeiten unter Zutritt der Luft längere Zeit mit Kupfer in Berührung bleiben, so dass dadurch in kupfernen Geschirren bereitete Speisen, wenn sie darin bis zum Erkalten stehen blieben, oder die Geschirre nicht recht blank gescheuert, von allem Oxyde befreit waren, vergiftet werden, so ist es von grosser Wichtigkeit, die Gegenwart des Kupfers nachweisen zu können, wozu die Darstellung des metallischen Kupfers durchaus erforderlich ist. Findet es sich mit organischen Substanzen gemischt, so müssen diese eingeäschert und aus der Asche durch Salpetersäure das Kupfer ausgezogen werden. Das beste Gegenmittel gegen Kupfervergiftung ist nach Orfila und Duval Zuckersyrup in grosser Menge genossen.

Um nun die Gefahr der Vergiftung durch kupferne Geschirre zu beseitigen, werden diese mit einer dünnen Lage Zinn überzogen, verzinnt, indem man die recht blank gescheuerten kupfernen Geschirre über Kohlenfeuer erhitzt, mit Salmiak, auch wohl mit einem kleinen Zusatze von Harz abreibt, und diese abgeriebene Stelle sogleich mit dem reinsten englischen Zinne mittelst eines Wischlappens in Berührung bringt, womit man fortfährt, bis alle Stellen des Geschirres völlig verzinnt sind. Der Salmiak dient dazu, um das in der Hitze oxydirte Kupfer aufzulösen, das Harz aber, um die Oxydation zu verhindern. Die frisch verzinnten Geschirre müssen vor dem Gebrauche mit Wasser ausgekocht werden. Das in einer dünnen Lage an dem Kupfer adhärirende Zinn wird beim Scheuern der Gefässe allmählig wieder abgerieben, so dass das Verzinnen von Zeit zu Zeit wiederholt werden muss.

Das Kupfer geht als Kupferoxyd in mehrere pharmaceutische Salze ein, bildet auch viele technisch häufig gebrauchte grüne und blaue Farben, welche, auf Zuckerwerk und dergleichen aufgetragen, dieselben vergiften, durch das oben angegebene Verhalten der Kupfersalze gegen Reagentien aber leicht erkannt werden können.

Cuprum aceticum. *Essigsaures Kupfer.*

(Aerugo crystallisata. *Krystallisirter Grünspan.* Flores viridis aeris. Acetas cupricus cum Aqua.)

Ein krystallinisches, bläulich-grünes Salz, meistens hin und wieder mit grünem Pulver bedeckt, in vierzehn Theilen kalten, und fünf Theilen siedend heissen Wassers auflöslich, aus Kupferoxyd, Essigsäure und Wasser bestehend.

Wird in chemischen Fabriken bereitet. Bewahre es sorgfältig auf.

Dieses Salz wird, wie der Grünspan, fabrikmässig dadurch bereitet, dass man den von den Kupferplatten frisch abgeschabten Grünspan in destillirtem

Digitized by Google

Essig kochen lässt. Dabei wird das basisch-essigsaure Kupfer, oder vielmehr das Kupferoxydhydrat, in auflösliches neutrales Salz verwandelt und mit dem schon vorhandenen zugleich aufgelöst. Die Flüssigkeit wird ruhig stehen gelassen, abgegossen, gehörig eingedunstet und die Krystallisation auf folgende Weise bewirkt. Man giesst die Flüssigkeit in kleine Fässer und steckt hölzerne Stäbe hinein, die an dem einen Ende in vier Theile gespalten sind, welche vermittelst kleiner hölzerner Pflöcke auseinander gehalten werden. Das Salz krystallisirt auf diesen Stäben, und bildet im Ganzen abgestumpfte vierseitige Pyramiden. Wenn man sieht, dass die Krystallklumpen nicht mehr zunehmen, so werden sie herausgenommen, die Flüssigkeit abgedampft und die ersteren wieder hineingestellt; durch dieses Verfahren erhält man auf deren Oberfläche ziemlich deutliche Krystalle von essigsaurem Kupferoxyde, nämlich Rhomben.

Die Krystalle haben eine sehr dunkle grüne Farbe, verwittern an der Luft und beschlagen mit einem hellen blaugrünen Pulver. Das Pulver von den zerstossenen Krystallen ist spangrün. Der krystallisirte Grünspan ist in 13,4 kalten, in 5 kochenden Wassers und in 14 kochenden Weingeistes auflöslich. Verschiedene Zuckerarten fällen aus der Auflösung im Lichte oder in der Hitze metallisches und oxydulirtes Kupfer. Spec. Gew. = 1,78. Der krystallisirte Grünspan ist zusammengesetzt aus 1 At. Kupferoxyd (= 495,695), 1 At. Essigsäure (= 643,486) und 1 At. Wasser (= 112,479), erhält also die Zahl $\dot{Cu}\bar{A} + \dot{H} =$ 1254,360, und besteht in 100 Th. aus: Kupferoxyd 39,64, Essigsäure 51,39, Wasser 9,00.

Dieses Salz, welches jetzt vorzüglich zur Malerei gebraucht wird, ist früher zur Ausscheidung der concentrirten Essigsäure, des sogenannten Radicalessigs, benutzt worden.

Cuprum aluminatum. *Kupferalaun.*

(Lapis divinus.)

Nimm: *Reines schwefelsaures Kupfer,*
Gereinigtes salpetersaures Kali,
Alaun, von jedem *zwei Unzen.*

Sie werden zerstossen und in einem kupfernen oder irdenen glasirten Geschirre bei gelinder Wärme geschmolzen. Nachdem sie geschmolzen und vom Feuer entfernt worden, mische hinzu

Zerriebenen *Kampher eine Drachme,*

und dann giesse aus. Die erkaltete weisslich-grünliche Masse zerbrich in kleine Stücke und bewahre sie vorsichtig auf.

Dieses zusammengesetzte Arzneimittel kam unter dem Namen *Lapis divinus s. ophthalmicus St. Yves*, St. Yves' Augenstein oder Wundstein, in den Arzneivorrath, und besteht aus einem Gemenge der angegebenen Salze, welche bei der angewandten Wärme in dem Krystallwasser zerfliessen, bei dem Erkalten aber zu einer festen Masse gestehen, die aber nicht mehr die Salze in völlig unverändertem Zustande enthält, sondern deren Bestandtheile sich zum Theil zu neuen Verbindungen vereinigt haben. Der Kampher muss der schmelzenden Masse erst, nachdem sie vom Feuer entfernt ist, zugesetzt werden, damit er sich nicht verflüchtige; dann wird die Masse auf ein kaltes Blech ausgegossen,

Digitized by Google

in kleine Stücke zerbrochen und in gut verstopften Gläsern aufbewahrt. Sie hat eine grünliche Farbe und ist in Wasser auflöslich, in welcher Form sie als Augenmittel benutzt wird.

Cuprum sulphuricum purum. *Reines schwefelsaures Kupfer.*
(Sulphas cupricus cum Aqua purus.)

Nimm: *Kupferspäne einen Theil.*
Schütte sie in eine gläserne Retorte und giesse darauf
Rectificirte Schwefelsäure drei Theile,
die vorher mit
einem Theile destillirten Wassers
gemischt worden sind. Die Retorte setze im Sandbade dem Feuer aus, damit das Kupfer oxydirt werde und sich mit der Schwefelsäure verbinde. Die daraus erhaltene Masse zerreibe und löse sie in *kochend heissem destillirten Wasser* auf, die Auflösung filtrire und bringe sie in Krystalle, welche gut abgewaschen und getrocknet in verstopften Gefässen vorsichtig aufbewahrt werden.

Blaue, durchsichtige Krystalle, der Luft ausgesetzt mit der Zeit trübe werdend, in vier Theilen kalten und zwei Theilen heissen Wassers auflöslich, in höchst rectificirtem Weingeiste nicht löslich.

Sie müssen von schwefelsaurem Eisen und Zink frei sein.

Cuprum sulphuricum venale. *Käufliches schwefelsaures Kupfer.*
(Vitriolum de Cypro seu coeruleum. *Cyprischer oder blauer Vitriol. Kupfer-Vitriol.* Sulphas cupricus cum Aqua crudus.)

Ein Salz in himmelblauen, durchscheinenden, mit der Zeit unscheinbar werdenden Krystallen oder krystallinischen Stücken, zerrieben weisslich, von herbem Geschmacke, in vier Theilen kalten und zwei Theilen heissen Wassers auflöslich, in höchst rectificirtem Weingeiste nicht löslich, aus Kupferoxyd, Schwefelsäure und Wasser bestehend.
Wird in chemischen Fabriken bereitet.

Es sei durch schwefelsaures Zink und vorzüglich durch schwefelsaures Eisen nicht gar zu sehr verunreinigt. Es darf nur zum äusserlichen Gebrauche angewandt und muss vorsichtig aufbewahrt werden.

Der Kupfervitriol, auch blauer Galizienstein genannt, scheint schon den Griechen und Römern bekannt gewesen zu sein. GALENUS, der in der letzten Hälfte des zweiten Jahrhunderts nach Chr. Geb. lebte, kannte die Hauptbestandtheile desselben. Den Namen Cyprischer Vitriol hat er von der Insel Cypern, auf welcher er zuerst bereitet worden ist.

Man findet dieses Salz in Höhlungen von Kupferbergwerken aus Kupferkiesen natürlich ausgewittert, oft ist es auch im Wasser aufgelöst, welches dann Cämentwasser genannt wird und aus welchem es durchs Verdunsten gewonnen

Digitized by Google

werden kann. Solche Cämentwasser giebt es in Ungarn, Schweden, Irland und in verschiedenen Theilen Englands in so grosser Menge, dass sie, besonders wenn sie zugleich viel Eisen enthalten, nicht zur Darstellung des blauen Vitriols verbraucht werden können, sondern durch hineingeworfene Stücken alten Eisens zersetzt und zur Gewinnung des metallischen Kupfers benutzt werden.

Man gewinnt dieses Salz aber auch im Grossen durchs Verwittern und Rösten des Kupferkieses, welcher nachher ausgelaugt und die Lauge krystallisirt wird. Da aber, wie bei Cuprum erwähnt, die Kupferkiese auch andere Metalle, und vorzüglich Eisen, enthalten, so ist der auf diese Weise gewonnene Kupfervitriol auch mit den Salzen der anderen Metalle, als schwefelsaurem Zink, vorzüglich aber mit Eisenvitriol sehr verunreinigt, durch welche Verunreinigungen die schöne blaue Farbe des Salzes oft in eine grünlichblaue oder schmuzigblaue umgeändert wird. Auch dadurch, dass altes Kupfer bis zum Glühen erhitzt und dann mit Schwefel verbunden, und dieser künstliche Kupferkies wie vorhin weiter bearbeitet wird, bereitet man fabrikmässig dieses Salz.

Dasselbe enthält aber, wie oben erwähnt, fast immer fremdartige Metalle, es muss daher das zur medicinischen Anwendung bestimmte schwefelsaure Kupferoxyd selbst durch Auflösung des metallischen Kupfers in Schwefelsäure bereitet werden. Die gewöhnliche verdünnte, ja selbst die concentrirte Schwefelsäure greifen das metallische Kupfer in der Kälte nicht an, und nur wenn die gegenseitige Berührung Monate lang fortdauert, erfolgt, nach Barruel (Pharm. Centralbl. 1834. S. 155), gegenseitige Einwirkung. Werden nämlich blanke Kupferfeilspäne in einer mit eingeschmirgeltem Stöpsel versehenen Flasche mit reiner Schwefelsäure übergossen, so dass die Flasche ganz angefüllt ist, so bildet sich farbloses wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd, welches zum Theil in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, zum Theil nach 4—5 Monaten in kleinen farblosen und durchsichtigen Krystallen sich auf den Wänden der Flasche absetzt, die in Wasser sich mit blauer Farbe auflösen, welche Farbe die auch fast farblose Flüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser annimmt. Die allmählig entstehende schweflige Säure bleibt anfänglich in der Flüssigkeit aufgelöst, wird aber dann durch das metallische Kupfer gänzlich desoxydirt, so dass sich Schwefelkupfer bildet, welches als braunes Pulver zu Boden sinkt und sich dem metallischen Kupfer beimischt. Erst gegen Ende des sechsten Monats fand Barruel, dass aus der Flasche beim Oeffnen des Stöpsels sich ein starker Geruch nach schwefliger Säure entwickelte. Zur Bereitung des Salzes muss daher das Kupfer mit der nur wenig verdünnten Schwefelsäure in einer gläsernen Retorte ins Sandbad gebracht werden, wobei man jedoch keine zu starke Hitze anwenden darf. Sogleich bei der Einwirkung der Säure auf das Kupfer entwickeln sich schwefligsaure Dämpfe, die bis zu Ende des Prozesses immer mehr zunehmen und welche man durch das in einer unlutirt angebrachten Vorlage befindliche Wasser zu verdichten sucht. Das metallische Kupfer kann nämlich mit der Schwefelsäure keine Verbindung eingehen, sondern nur das oxydirte Kupfer. Da nun das Kupfer selbst unter Mitwirkung der Schwefelsäure nicht das Wasser zu zersetzen vermag, so muss die Säure selbst den zur Oxydation des Kupfers erforderlichen Sauerstoff hergeben, wodurch ein Theil derselben zersetzt wird, der als schweflige Säure bei der angewandten Wärme entweicht; der unzersetzte Theil der Schwefelsäure verbindet sich aber nun mit dem oxydirten Kupfer zu schwefelsaurem Kupferoxyde, daher denn die Schwefelsäure in dem angegebenen Uebermasse angewandt werden muss. Genau sind auf 1 Th. Kupfer nur 2,5 Th. Schwefelsäure von 1,850 erforderlich; es müssen nämlich auf 1 At. Kupfer, Cu = 495,695, 2 At. wasserhaltiger Schwefelsäure, 2$\dot{S}\dot{H}$,

Digitized by Google

also 643,645 . 2 = 1227,290, d. h. auf 1 Th. 2,5, genommen werden, damit nämlich 1 At. Säure in Sauerstoff, der zur Oxydation des Kupfers verwandt wird, und in gasförmig entweichende schweflige Säure, $\ddot{S}$ in $\dot{S}$ und O, zersetzt werden könne, und 1 At. Schwefelsäure übrig bleibe, welche sich mit dem entstandenen Kupferoxyde verbinden könne. Die Erhitzung wird hierbei so lange fortgesetzt, bis die Masse in der Retorte völlig trocken geworden ist, wo sie eine schmuzigweisse Masse bildet. Diese wird zerrieben, in heissem destillirten Wasser aufgelöst, die blaue Auflösung filtrirt und zur Krystallisation gebracht.

Das schwefelsaure Kupferoxyd schiesst in schön blau gefärbten rhomboidalen Krystallen an; das specifische Gewicht derselben ist = 2,1943. Es hat einen herben, widerlichen Metallgeschmack, röthet Lackmus und beschlägt an der Luft mit einem weissgrünlichen Pulver. Ueber die Löslichkeit dieses Salzes, die gewöhnlich in der Art angegeben wird, dass es 4 Th. kaltes und 2 Th. heisses Wasser zur Auflösung erfordere, haben Brandes und Gruner (Trommsd. N. J. XII. 1. 1826. S. 92) genaue Versuche angestellt und gezeigt, dass die Löslichkeit des krystallisirten schwefelsauren Kupferoxyds in Wasser bei verschiedenen Temperaturgraden nicht um gleiche Grössen mit den steigenden Temperaturen wachse, sondern mehrfache Oscillationen darbiete. 1 Th. Wasser nimmt bei 15° R. 0,37, bei 25° R. 0,54, bei 30° 0,59, bei 40° 0,78, bei 50° 0,87, bei 60° 0,92, bei 70° 1,29, bei 80° 1,84 und bei 83° R., dem Siedepunkte der concentrirtesten Lösung, 2,09 krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd auf. In Weingeist ist es unauflöslich. Das Salz verliert bei mässiger Erwärmung sein Krystallwasser, ohne zu fliessen, und wird dann wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd. In heftiger Glühhitze wird es zerstört; es entweicht Schwefelsäure, Sauerstoffgas und schweflige Säure, und schwarzes Kupferoxyd bleibt zurück. Setzt man zu der Auflösung des Salzes ein wenig Aetzkali, so schlägt sich basisch schwefelsaures Kupferoxyd als ein hellgrünes voluminöses Pulver nieder; setzt man aber Aetzkalilauge in überschüssiger Menge hinzu, so erscheint ein schöner bergblauer Niederschlag, der Kupferoxydhydrat ist. Das krystallisirte Salz ist zusammengesetzt aus 1 At. Kupferoxyd, 1 At. Schwefelsäure und 5 At. Wasser, $\dot{Cu}\ddot{S} + 5\dot{H} = 1559,255$, und enthält hiernach in 100 Th.: Kupferoxyd 31,79, Schwefelsäure 32,14, Wasser 36,07. Das wasserleere Salz, $\dot{Cu}\ddot{S} = 996,760$, besteht aus 49,73 Kupferoxyd und 50,27 Schwefelsäure.

Die Reinheit des schwefelsauren Kupferoxyds wird auf folgende Weise geprüft. Das Kupferoxyd ist in Aetzammoniakflüssigkeit auflöslich, nicht aber das Eisenoxyd, welches sich aus der Auflösung des Salzes absetzt. Zinkoxyd dagegen ist eben so wie das Kupferoxyd in Aetzammoniak auflöslich, man muss daher einen andern Weg zur Erkennung dieser Beimengung einschlagen. Da das Zink aus seinen sauren Auflösungen nicht, wohl aber das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird, so dürfen wir die Auflösung des zu prüfenden Salzes nur mit etwas Schwefelsäure versetzen und dann schwefelwasserstoffhaltiges Wasser zusetzen, oder besser Schwefelwasserstoffgas hineinleiten, so lange als noch ein Niederschlag damit entsteht. Hierauf wird die Flüssigkeit von dem Niederschlage klar abfiltrirt und mit kohlensaurem Kali versetzt, welches dann das noch in der Auflösung befindliche Zinkoxyd niederschlagen wird, das noch deutlicher daran erkannt wird, dass es beim Glühen gelb wird, beim Erkalten aber wieder seine weisse Farbe annimmt. Ist ein käuflicher Kupfervitriol frei von Zink, aber eisenhaltig, so kann man ihn nach Trommsdorff hiervon durch folgendes Verfahren befreien: man löst etwa 1 Unze Kupfervitriol in

Digitized by Google

Wasser auf, schlägt ihn mit Aetzkalilauge nieder und wäscht den Niederschlag mit warmem Wasser aus. Jetzt löst man einige Pfunde Kupfervitriol in einem gläsernen Kolben in 4 Th. siedenden Wassers auf, setzt dann ½ Unze oder 6 Drachmen reiner Salpetersäure hinzu und lässt die Flüssigkeit einige Male aufwallen, worauf man dann den blauen, noch feuchten Niederschlag hinzusetzt, einige Zeit digerirt, dann die Flüssigkeit filtrirt und zur Krystallisation befördert. Diese Reinigung gründet sich darauf, dass die Salpetersäure das Eisenoxydul, welches sich im Kupfervitriol befindet, auf das Maximum der Oxydation erhebt. Wird nun die Auflösung mit dem aus einer andern schwefelsauren Kupferauflösung niedergeschlagenen Kupferoxydhydrate digerirt, so scheidet dieses das Eisenoxyd aus, indem es sich auflöst. Braucht man eine eisenfreie Kupferauflösung zu einem andern Zwecke, z. B. zur Bereitung eines schönen Scheele'schen Grüns, oder eines schönen rein bergblauen Kupferoxydhydrats, so kann man noch kürzer verfahren. Man braucht dann nur den Kupfervitriol in kochendem Wasser aufzulösen, während des Erhitzens Salpetersäure zuzusetzen, dann unmittelbar etwas Aetzlauge hineinzugiessen und den entstandenen Niederschlag so lange mit der Kupferauflösung in Berührung zu lassen, bis alles Eisenoxyd ausgeschieden worden ist, worauf die Kupferauflösung filtrirt wird.

Man hat den Kupfervitriol in Belgien und im nördlichen Frankreich im Brote gefunden, von den Bäckern dem Teige zugesetzt, um das Brot feucht zu erhalten. Bei weissem Brote zeigt Blutlaugensalz unmittelbar durch eine mehr oder weniger rothe Farbe den Kupfergehalt an, bei schwarzem Brote ist die Farbe nicht mehr kenntlich; dieses muss also eingeäschert, oder wenigstens die Kohle anhaltend geglüht und diese dann mit Salpetersäure ausgezogen werden, worauf in dieser Auflösung das Kupfer durch die gewöhnlichen Reagentien — Blutlaugensalz, Eisenstab, Schwefelwasserstoffgas und Aetzammoniak — dargethan werden kann.

* Dammarum. *Dammarharz.*

(Agathis Coranthifolia Salisb.)

Synon. Pinus Dammara Lamb. Dammara alba Rumpf.
Syst. sexual. Cl. XXI. Ord. 9. Monoecia Monadelphia.
Ord. natural. Coniferae.

Es ist einer der höchsten Bäume Ostindiens, der auf den molukkischen Inseln einen Durchmesser von 8 bis 10 Fuss erreicht. Ueber der Wurzel zeigt er oft kopfgrosse Auswüchse, aus denen ein weiches klebriges Harz ausfliesst, welches an der Luft erhärtet und das Dammarharz liefert. Dasselbe bildet unregelmässige Stücke bis zur Grösse eines Hühnereies, häufig länglich. Es ist farblos, oder schwach gelblich gefärbt, weiss bestäubt, durchscheinend oder fast durchsichtig. Spec. Gew. 1,05 bis 1,097. Es ist leicht zerbrechlich, auf dem Bruche fast muschelig, glänzend. Es ist leicht schmelzbar, und giebt dabei einen schwachen Harzgeruch aus. In Alkohol löst es sich zum Theil, in Aether fast vollständig. Terpenthinöl und fette Oele lösen es ohne Rückstand auf. Die ätzenden Alkalien üben nur geringe auflösende Wirkung aus.

Lucanus (Schweigg. Jahrb. 1829. 5.) untersuchte ein Dammarharz in kleinen Stücken von ¼ bis 2 Drachmen, von 1,060 spec. Gew., welches selbst in der Wärme nicht irgend einen Geruch verbreitete. Absoluter Alkohol löste davon 50 Proc., kalter Alkohol von 80 Proc. R. 20, heisser 25 und Aether 98,33 Proc. auf. In Mohnöl, Leinöl und ebenso Terpenthinöl war es seiner ganzen Masse

Digitized by Google

nach löslich. Die Alkohollösungen rötheten Lackmustinktur. Bils (Trommsd. N. J. XX. 1. 37.) fand das spec. Gew. = 1,0417 und 1,0504. 3 Unzen kalter absoluter Alkohol lösten aus 100 Gran Harz 82,5, und hinterliessen 17,5 eines weissen Pulvers, heisser Alkohol löste 87,5, und 2 Unzen Aether lösten 96 Proc. auf. Petroleum, Terpenthinöl, Lavendel-, Rosmarin-, Mandel-, Oliven-, Mohn-, Leinöl u. s. w. lösten gleiche Theile Harz auf. Brandes (Archiv XXX. 1.) fand das von ihm untersuchte Dammarharz von 1,097 bis 1,123 spec. Gew., und in Aether und Terpenthinöl beinahe völlig unauflöslich, durch Behandlung mit absolutem Alkohol schied er es in zwei Harze; kalter absoluter Alkohol nahm nämlich daraus 83,1 leicht lösliches Harz von saurer Reaction auf, und aus der heissen Alkohollösung fielen beim Erkalten 16,8, Unterharz, nieder, welches letztere er Dammarin nannte. Wasser zog aus dem Dammarharze kaum 0,1 Proc. aus, was aus Gummi und Gips bestand. Thomson (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1843. XLVIII. 351.) hat das Dammarharz von der in Neuseeland wachsenden *Dammara australis* untersucht. Dasselbe kommt in faustgrossen Stücken vor von bernsteingelber Farbe, und ist leicht und mit einem gewöhnlichen Harzgeruche schmelzbar. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus 75,46 Kohlenstoff, 9,76 Wasserstoff und 14,78 Sauerstoff. Die Formel $C^{40}H^{31}O^{6}$ giebt 75,23 Kohlenstoff, 9,73 Wasserstoff und 15,04 Sauerstoff. Es besteht aus 2 Harzen, von denen das eine in kaltem Alkohol auflöslich ist, Lackmus röthet, sich mit Alkalien vereinigt, und von Ammoniak aufgelöst wird. Thomson nennt dasselbe Dammarsäure, welche aus $C^{40}H^{30}O^{7} + \dot{H}$ bestehen soll, und welche, wenn man ihre Lösung in Alkohol mit einer Lösung von Silberoxydammoniak vermischt, ein unlösliches Silbersalz gab von 14,6 bis 14,75 Proc. Silberoxydgehalt. Das andere Harz nennt er Dammaran. Es ist weiss, in wasserfreiem Alkohol und in Terpenthinöl auflöslich. Seine Zusammensetzung war die des ganzen Harzes, nämlich $C^{40}H^{31}O^{6}$. Unterwirft man das gemengte Harz der trocknen Destillation in gelinder Hitze, so zersetzt es sich in 3 Aeq. Wasser, 3HO, und in ein bernsteingelbes Oel, Dammaröl, $C^{40}H^{25}O^{3}$. Destillirt man das Harz mit seiner 6fachen Gewichtsmenge gebrannten Kalks, so entsteht ebenfalls ein bernsteingelbes Oel, Dammaron, $C^{38}H^{30}O$. Berzelius merkt von dieser Arbeit an, dass sie nicht den Stempel grosser Zuverlässigkeit trage.

Zuletzt ist das Dammarharz von meinem Sohne, Dr. Alb. Dulk (Diss. de resinis etc. 1846.) untersucht worden, und zwar wie es gewöhnlich vorkommt, von gelblichweisser Farbe, in kleinen Stücken durchsichtig, auf dem Bruche glänzend, in der ganzen Masse gleichförmig, von kaum wahrnehmbarem Geschmacke, und schwachem Harzgeruche, der beim Schmelzen etwas deutlicher hervortritt, spröde, leicht zu pulvern; das Pulver sehr weiss. Es schmilzt bei 73° C. Nach dem Verbrennen blieb 0,245 Proc. Asche, in welcher Eisen, Schwefelsäure, Kalkerde und vorzüglich Kali angezeigt wurden. Alkohol und Aether lösen das Harz nur zum Theil auf, concentrirte Schwefelsäure, die fetten und ätherischen Oele nehmen es ganz auf, wogegen Essigsäure und Salzsäure fast nichts aufnehmen, weder concentrirt, noch verdünnt, weder in der Kälte, noch in der Wärme; die heisse Salzsäure jedoch etwas nach sehr langer Digestion. Salpetersäure verändert das Harz und löst es auf; die Producte fallen verschieden aus nach dem Grade der Wärme und der Stärke der Säure. Aetzkali und Aetzammoniak wirken nicht ein. Bei der Auflösung des gepulverten Harzes in der Kälte in englischer Schwefelsäure nimmt diese nach Verhältniss des eingemischten Harzes verschiedene Farben an, so dass sie allmählig aus dem Gelben in das schönste Purpurroth und zuletzt fast in Schwarz übergeht. Wird diese Auflösung in Wasser geschüttet, so lässt sie grüne Flocken fallen. In der Wärme

Digitized by Google

wird Kohle und schweflige Säure ausgeschieden. Ist die Wärme vermieden, so ist das durch Wasser präcipitirte Harz von gelber Farbe, die aber beim Waschen allmählig fast grün wird. Es enthält eine lösliche Substanz (HATCHETT's künstlicher Gerbestoff?), die, wie es scheint, durch Waschen nicht gänzlich entfernt werden kann; es schmilzt jetzt erst bei + 100° C. Von Alkohol und Aether wird es fast in denselben Verhältnissen wie das ursprüngliche Harz aufgelöst. Bei der Elementaranalyse wurden aus dem ursprünglichen Dammarharze erhalten: 82,53 Kohlenstoff, 11,29 Wasserstoff und 6,18 Sauerstoff.

Zur Scheidung der Bestandtheile des Harzes wurde dasselbe mit Alkohol von 82 Proc. in der Wärme ausgezogen, bis dieser beim Erkalten nichts mehr ablagerte; es waren 74 Proc. von dem Harze aufgelöst. Aus dem Rückstande nahm absoluter Alkohol noch 5 Proc., kochendes Wasser noch 0,1 Proc. Pflanzenschleim und Aether 13,5 Proc. auf; der ungelöste Rückstand betrug 7,2 Proc. Da aber die durch Alkohol von 82 Proc. und durch wasserfreien aufgenommene Substanz von gleicher Beschaffenheit eine Scheidung der Harze also nicht bewirkt worden zu sein schien, so wurde eine neue Quantität Harz mit Alkohol von 65 Proc. heiss ausgezogen, das nach dem Erkalten aufgelöst bleibende mit α, das Ausscheidende mit β bezeichnet, der Rückstand dann mit absolutem Alkohol behandelt und das von diesem Aufgenommene mit γ bezeichet, das hier ungelöst Gebliebene mit Aether ausgezogen und der in Aether lösliche Antheil mit δ, und endlich der in allen diesen Lösungsmitteln unlösliche Rückstand mit ε bezeichnet. Hierdurch zerfielen 100 Th. Dammarharz

in	24,5	α	Harz,
–	10,5	β	– ,
–	44,0	γ	– ,
–	13,5	δ	– ,
–	7,5	ε	– ,
	100,0.		

α, β und γ Harz halten mit grosser Zähigkeit Alkohol zurück, von dem sie nur durch Kochen mit Wasser befreit werden können.

Das α Harz schmilzt bei + 56° C.; die Alkohollösung röthet Lackmus; es verbindet sich mit Basen, jedoch gelang es nicht, eine so constante Verbindung desselben weder mit Kali, noch mit Bleioxyd, oder Kupferoxyd oder Silberoxyd herzustellen, dass sich daraus das Atomgewicht mit Sicherheit hätte bestimmen lassen.

Das β Harz zeigt fast dasselbe physikalische wie chemische Verhalten von dem α Harze; die Alkohollösung röthet Lackmus; Schmelzpunkt zwischen dem von α und γ.

Das γ Harz schmilzt bei + 60° C., ist auflöslich in absolutem Alkohol, Aether, Schwefelsäure und den Oelen, sehr wenig, wie auch die vorigen, in concentrirter Essigsäure, von stärkerer saurer Reaction als die vorigen. Aus dem Silbersalze liess sich das Aequivalentgewicht dieses Harzes auf 8460 bestimmen; das Salz enthielt 14,64 Proc. Silberoxyd, 69,54 Kohlenstoff, 9,54 Wasserstoff und 6,34 Sauerstoff. Das Verhältniss der Bestandtheile in dem γ Harze ist demnach in 100 Theilen: 84,47 Kohlenstoff, 11,15 Wasserstoff und 7,38 Sauerstoff. Aus der Formel $C^{92}H^{152}O^6 = 8450$, oder $C^{46}H^{76}O^3 = 4225 \times 2$, erhält man durch Rechnung: 84,65 Kohlenstoff, 11,24 Wasserstoff und 7,11 Sauerstoff. Das γ Harz verbindet sich mit Basen und scheint neutrale, basische und saure Salze zu bilden; es erhält daher den Namen Dammarylsäure, $\bar{D}a$.

Das α Harz hatte im Mittel von 4 Analysen gegeben: 79,68 Kohlenstoff, 10,80 Wasserstoff und 9,52 Sauerstoff. Die Formel $C^{46}H^{78}O^4 = C^{46}H^{76}O^3 + H^2O =$

Digitized by Google

4337 giebt 79,54 Kohlenstoff, 10,80 Wasserstoff und 9,24 Sauerstoff. Das α Harz ist also = γ Harz + H^2O, d. h. Dammarylsäurehydrat $\dot{H}\bar{D}a$, γ = α + H^2O.

Das β Harz, aus 80,19 Kohlenstoff, 10,95 Wasserstoff und 8,86 Sauerstoff bestehend, steht zwischen α und γ, und ist ein Gemenge von beiden. Es giebt also nur 2 Arten von in Alkohol löslichem Dammarharze.

Das δ Harz ist weiss, glänzend, nicht krystallisirbar, geschmacklos, leicht zerreiblich, nicht elektrisch, in kaltem Aether und den Oelen löslich, bei + 145° C. erweichend, jedoch erst bei + 190° C. schmelzend. Es ist ein Kohlenwasserstoff, aus $C^{46}H^{76}$ bestehend, oder in 100 Th. aus 87,89 Kohlenstoff, 12,11 Wasserstoff. Das Mittel aus 4 Analysen war 87,83 Kohlenstoff und 12,19 Wasserstoff. Diesen Kohlenwasserstoff nennt der Verf. Dammaryl und bezeichnet ihn mit Da. An der Luft oxydirt sich das Dammaryl leicht. Bleibt es einige Zeit hindurch einer feuchten und warmen Luft ausgesetzt, so nähert es sich, und wenn es eine Zeit lang heissen Wasserdämpfen von + 110° C. ausgesetzt bleibt, so nimmt es vollständig die Zusammensetzung des natürlichen Dammarharzes an.

Das ε Harz endlich, nach der Digestion mit Aether zurückbleibend, ist im Vacuum getrocknet grau, glänzend, spröde, leicht zerreiblich, bei + 205° C. erweichend und bei + 215° C. fliessend, in Essigsäure, Ammoniak und kaustischem Kali nicht auflöslich, in erwärmtem Terpenthinöle und Schwefelsäure aber löslich. Dasselbe gab bei der Analyse: 86,53 Kohlenstoff, 11,75 Wasserstoff und 1,72 Sauerstoff. Aus der Formel $C^{92}H^{154}O$ erhält man 86,66 Kohlenstoff, 12,08 Wasserstoff und 1,26 Sauerstoff; es scheint also dieses Harz eine Verbindung von Dammaryl und Wasser zu sein, nämlich: $2(C^{46}H^{76}) + H^2O$.

Aus den gegebenen Daten schliesst der Verf., dass das Dammarharz eine durch Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit auf das Dammaryl entstandene salzartige Verbindung sei von zweifach dammarylsaurem Dammarylhydrat, $DaH^2O + 2Da = (C^{46}H^{76} + H^2O) + 2(C^{46}H^{76}O^3) = (C^{46}H^{76}O) + 2(C^{46}H^{76}O^3)$, oder von dammarylsaurem Dammaryl und Dammarylsäurehydrat sei, $Da\bar{D}a + \dot{H}\bar{D}a$, $= (C^{46}H^{76} + C^{46}H^{76}O^3) + (H^2O + C^{46}H^{76}O^3)$. Aus dieser Formel erhält man durch Rechnung: 82,88 Kohlenstoff, 11,51 Wasserstoff und 5,61 Sauerstoff. Die Elementaranalyse des Dammarharzes hatte gegeben: 82,53 Kohlenstoff, 11,30 Wasserstoff und 6,17 Sauerstoff. Durch Einwirkung der Lösungsmittel war das Harz geschieden worden in 35 Dammarylsäurehydrat, α+β, in 44 Dammarylsäure, γ, und 21 Dammaryl und Dammarylhydrat, δ+ε. Nach der aufgestellten Formel aber müssten sich in dem Harze finden: 34,7 Dammarylsäurehydrat, 33,8 Dammarylsäure und 31,5 Dammaryl. Es ergiebt sich aber aus den oben angeführten Resultaten der Untersuchung, dass das erhaltene Dammarylsäurehydrat nicht ganz frei von Dammarylsäure war und dass ferner das aus der Behandlung mit absolutem Alkohol zurückbleibende Dammaryl durch Kochen mit Aether einestheils in Dammarylsäure, anderntheils in den Körper ε verändert wird; durch Digestion mit Aether wurde unaufhörlich ein kleiner Antheil einer auflöslichen Substanz, Dammarylsäure, erhalten, wobei zugleich das Verhältniss des in Aether unlöslichen Körpers, Bidammarylhydrat, sich vermehrte. Der Verf. glaubt in diesem ersten Falle die Form eines Salzes bei einem natürlich vorkommenden Harze nachgewiesen zu haben.

Noch muss erwähnt werden, dass der Verf. die Resultate sämmtlicher Analysen mit, wie es scheint, gleichem Rechte, auch aus der Formel $C^{45}H^{72}$ für das Dammaryl berechnet hat, wonach es sich an das fast allgemeine Radical, Camphen, C^5H^8, anschliessen würde.

Digitized by Google

Decoctum Zittmanni fortius. *Stärkeres Zittmann'sches Decoct.*

Nimm: Zerschnittene *Sarsaparillwurzel zwölf Unzen.*
Giesse darauf
Gemeines Wasser zwei und siebenzig Pfund,
und digerire *vier und zwanzig Stunden hindurch* Dann setze hinzu:
Gepulverten *weissen Zucker,*
— *Alaun*, von jedem *sechs Drachmen.*
Mildes Chlorquecksilber eine halbe Unze,
präparirten *Zinnober eine Drachme,*
die in einem leinenen Säckchen eingeschlossen worden, und koche, bis *vier und zwanzig Pfund* übrig bleiben, wobei man gegen das Ende des Kochens zusetzt:
zerstossenen Anissamen,
— *Fenchelsamen*, von jedem *eine halbe Unze,*
Sennesblätter drei Unzen,
zerschnittene *ungeschälte Süssholzwurzel anderthalb Unzen.*
Presse aus und colire. Die erhaltene Flüssigkeit lasse einige Zeit absetzen und giesse vom Bodensatze klar ab.

Decoctum Zittmanni mitius. *Milderes Zittmann'sches Decoct.*

Nimm: Zerschnittene *Sarsaparillwurzel sechs Unzen.*
Mit den von dem stärkeren Decocte von *vier und zwanzig Pfunden* rückständigen Species gemischt koche sie mit
zwei und siebenzig Pfunden gemeinen Wassers,
bis *vier und zwanzig Pfund* zurückbleiben, wobei man gegen das Ende des Kochens zusetzt:
Citronenschale,
Zimmtkassia,
Kleinen Kardamom,
Ungeschälte Süssholzwurzel, die zerstossen und zerschnitten worden, von jedem *drei Drachmen.*
Presse aus und colire. Die erhaltene Flüssigkeit lasse einige Zeit absetzen und giesse vom Bodensatze klar ab.

Diese Abkochungen, in früheren Zeiten nicht unberühmt, sind auch in unsern Zeiten gegen syphilitische Krankheiten wieder in Gebrauch gezogen worden, und man hat dabei die Frage aufgeworfen, ob dieselben irgend eine Quecksilberverbindung enthalten, welcher sie, zum Theil wenigstens, ihre Heilkräfte verdankten. Diese Frage ist von CHELIUS in Heidelberg bejahend, nach Untersuchungen von WITTSTOCK aber (BREMER: Die Veränderungen und Zusätze zur neuesten preussischen Pharmakopöe. 1828. S. 207 u. 244) entschieden verneint worden, indem aus den durch Absetzenlassen geklärten Abkochungen keine Spur von Quecksilber dargestellt werden konnte. CATEL (Freimüthige Berner-

Digitized by Google

kungen zur preuss. Pharmakopöe. 1828. S. 105) dagegen will sich von der Anwesenheit eines Quecksilbersalzes in dem Zittmann'schen Decocte überzeugt haben, und glaubt, dass dieses saures schwefelsaures Quecksilberoxyd sei. CATEL verlangt daher auch, dass das erwähnte Decoct nicht in kupfernen, noch zinnernen, noch eisernen Gefässen, sondern entweder in einem recht gut glasirten irdenen Topfe oder in Gefässen von Steingut, Glas oder Sanitätsmasse gekocht werden solle. SIMON, WIGGERS, WINCKLER und HERBERGER haben später aufs Entschiedenste nachgewiesen, dass auch das sorgfältig filtrirte Decoct Quecksilber enthalte, und zwar, wie sich aus RIEGEL's (Jahrb. f. prakt. Pharm. 1843. V. 413) bestätigenden Versuchen ergiebt, als Quecksilberchlorid. Das nicht filtrirte Decoct enthält ausserdem noch aufgeschlämmte Quecksilberverbindungen.

Elaeosacchara. *Oelzucker.*

Mimm: Gepulverten *sehr weissen Zucker eine Unze,*
Jedes beliebigen *ätherischen Oels vier und zwanzig Tropfen.*
Mische.

Die mit Zucker abgeriebenen ätherischen Oele lassen sich selbst unter Flüssigkeiten gut auflösen, so dass sich das Oel nicht abscheidet; gewöhnlich werden indessen die Oelzucker in Pulverform verordnet. Dieselben dürfen wohl nur in seltenen Fällen, bei sehr starkem Verbrauche vorräthig gehalten werden, da sie leicht in jedem Augenblicke frisch bereitet werden können, nach dem Verhältnisse, dass auf jeden Scrupel Zucker ein Tropfen Oel genommen wird.

* Elaterium. *Elaterium.*

Momordica Elaterium LINN. *Eselsgurke; Springgurke; Spritzgurke.*
Abbild. PLENCK 693. HAYNE VIII. 45. Pl. med. 272.
Syst. sexual. Cl. XXI. Ord. 8. Monoecia Monadelphia.
Ord. natural. Cucurbitaceae.

Eine jährige, im südlichen Europa einheimische, bei uns in Gärten gezogene Pflanze, mit etwas ästiger Wurzel, niederliegendem, gefurchtem, weichstachlig-kurzhaarigem, ästigem Stengel, sehr lang gestielten, abwechselnden, dreieckig-herzförmigen, stumpfen, fast ausgeschweift gekerbten, wellenförmig-runzligen, oben weichstachligen, unten fast filzig-kurzhaarigen Blättern. Die einhäusigen Blumen blattachselständig, die männlichen in langgestielter, wenigblumiger Doldentraube, die weiblichen einzeln, langgestielt, in derselben Blattachsel mit den männlichen. Die Frucht eine längliche, weichstachlige, grüne Kürbisfrucht, dreifächrig, mit Saft erfüllt, bei der Reife sich am Grunde vom Blumenstiele trennend und durch diese Oeffnung den Saft mit den zahlreichen, umgekehrt-eiförmigen, glatten Samen wegspritzend.

Die Pflanze blüht im Juli und August; die Früchte reifen spät im Herbste.

Aus den nicht völlig reifen zerschnittenen Früchten bereitet man das Elaterium, wovon es zwei Arten giebt. Das weisse, *Elaterium album*, ist das aus dem freiwillig ausfliessenden Safte der Frucht zu Boden gefallene und an der Sonne getrocknete graulichweisse Satzmehl, Stärkemehl, das in zerreiblichen, einige Linien dicken Massen zu uns kam, geruchlos, von brennendem Geschmacke, schwer auflöslich, aber leicht entzündlich war. Es kommt nicht

Digitized by Google

mehr vor. Das schwarze Elaterium, *E. nigrum*, bereitet man, indem der ausgedrückte Saft über gelindem Feuer zum Extracte eingekocht wird. Es bildet eine trockne, dunkelgrüne, auf dem Bruche etwas glänzende Masse, die sich in Weingeist und Wasser mit röthlicher Farbe auflöst und einen bitterlichen widerlichen Geschmack besitzt. Nach Dr. PARIS (TROMMSD. N. J. VI. 1. S. 350; BUCHN. Repert. XIII. S. 271) besteht das Elaterium aus: Wasser 4, Extractivstoff 26, Satzmehl 28, Kleber 5, einem eigenthümlichen harzigen (Elaterin) und einem bittern Stoffe 12, Holzfaser 28. Das Elaterin findet sich blos in dem die Samen umgebenden Safte, und zwar in so geringer Menge, dass 40 Stück Springgurken nur 6 Gr. geben, wovon aber schon $\frac{1}{8}$ Gr. die heftigste purgirende Eigenschaft äussert. Um das Elaterin darzustellen, werden nach CLAMOR MARQUART (BUCHN. Repert. 1833. XLVI. S. 8) die im Juli gesammelten fast reifen Springgurken ausgepresst, der Saft zum Extracte abgedampft, welches man dann mit Alkohol von 90 Proc. auszieht, diesen abdestillirt und den Rückstand in kochendes Wasser einrührt, woraus die Elaterinkrystalle mit Chlorophyll umgeben bei dem Erkalten ausscheiden. Diese werden von der Flüssigkeit abgesondert, auf ein Filtrum gelegt und vom Chlorophyll durch tropfenweis auffallenden Aether befreit. Es bleibt dann ein farbloses, krystallinisches, fast geschmackloses Pulver zurück, welches bei der trocknen Destillation ammoniakhaltige Producte liefert. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol leicht löslich, in Aether schwer löslich. Von kaltem Terpenthinöle wird es schwer, von siedendem leicht aufgenommen, ohne dass beim Erkalten sich etwas absetzt. Die alkoholische Lösung hat einen ausserordentlich bittern Geschmack. Es ist völlig neutral. Nach ZWENGER (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1842. XLIII. 359) erhält man durch Auskochen des Elateriums mit wasserfreiem Weingeiste und Abdampfen der filtrirten Auflösung bis zur Hälfte ein weisses, etwas grünlich gefärbtes Pulver, Elaterin, dem durch Auswaschen mit Aether die färbende Substanz entzogen werden kann. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wasserfreiem Weingeiste erhält man das Elaterin in farblosen, glänzenden, sechsseitigen Tafeln. Es ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Aether, löst sich aber leicht in Weingeist; die Auflösung ist neutral. Es schmilzt bei + 200° C. = 160° R., wird bei höherer Temperatur zersetzt und entwickelt weisse, etwas stechend riechende Dämpfe, die angezündet mit russender Flamme verbrennen. Seine Zusammensetzung entspricht, wie es scheint, der Formel $C^{20}H^{28}O^5$ = 2494,80; Kohlenstoff 69,47, Wasserstoff 7,97, Sauerstoff 22,86. Hiernach enthält also das reine Elaterin keinen Stickstoff.

LANDERER (BUCHN. Repert. XLIX. 1834. S. 420) fand die Gegend von Nauplia sehr reich an *Momordica Elaterium;* erhielt aber aus 600 aufgeschnittenen Früchten nur 5 Unzen Saft von ausgezeichneter Bitterkeit, anfangs grünlich und ziemlich klar, aber schon nach einer Stunde einen weissgraulichen und zuletzt schwärzlichen Absatz bildend, dabei an Bitterkeit verlierend, durch Aufschütteln des Absatzes aber dieselbe wieder annehmend. Die von dem Absatze abgesonderte Flüssigkeit setzte bei gelindem Abdampfen und an der Sonne noch dreimal denselben Stoff ab. In dem Safte wurden gefunden: ein scharfer Stoff von harziger Natur, welcher Träger einer flüchtigen Säure ist und sich aus dem Safte freiwillig absetzt, und ein Stoff von scheinbar alkalischer Natur.

Electuarium e Senna. *Sennalatwerge.*

(Electuarium lenitivum. *Eröffnende Latwerge.*)

Nimm: Gepulverte *Sennesblätter vier und eine halbe Unze,*
— *Koriandersamen eine halbe Unze.*

Digitized by Google

Mische sie und setze hinzu

einfachen Syrup vier und zwanzig Unzen,
Tamarindenmus acht Unzen.

Es werde bei gelinder Wärme im Dampfbade eine dicke Latwerge von grünlichbrauner Farbe, welche an einem kalten trocknen Orte aufbewahrt werden muss, damit sie nicht verderbe.

Dieser besonders in der warmen Jahreszeit erfolgenden Verderbniss der Latwerge wegen muss dieselbe auch nur in einer dem Verbrauche angemessenen Menge vorräthig gehalten werden, damit sie nicht zu lange aufbewahrt werden dürfe und zu gehöriger Zeit wieder frisch bereitet werden könne.

Electuarium Theriaca. *Theriaklatwerge.*

Nimm: *Abgeschäumten Honig sechs Pfund*
Dem ein wenig erwärmten mische hinzu:

gepulvertes *Opium*, welches in einer hinreichenden Menge Malagawein aufgelöst worden, *eine Unze.*

Dann setze hinzu:

gepulverte *Angelicawurzel sechs Unzen,*
— *virginische Schlangenwurzel vier Unzen,*
— *Baldrianwurzel,*
— *Meerzwiebel,*
— *Zittwerwurzel,*
— *Zimmtkassie*, von jedem *zwei Unzen,*
Kleinen Kardamom,
Myrrhe,
Gewürznelken,
krystallisirtes schwefelsaures Eisen, die in Pulver gebracht worden, von jedem *eine Unze.*

Es werde eine braune Latwerge, welche an einem kalten Orte mit Vorsicht aufzubewahren ist.

Anm. Eine Unze dieser Latwerge enthält ungefähr 5 Gran pulverisirtes Opium.

Der Theriak, von dem Leibarzte Nero's, ANDROMACHUS, in den Heilapparat eingeführt, bestand ursprünglich aus ungefähr 60 Ingredienzien, von denen eins das andere in seiner Wirkung grösstentheils aufhob. Allmählig wurde seine Zusammensetzung vereinfacht, bis sie auf diese wenigen zusammengeschmolzen ist. Sehr lange Zeit hindurch hat der Theriak den ausgezeichnetsten Ruf behauptet, so dass die Zubereitung eines für die Menschheit so unentbehrlichen und heilsamen Mittels jedesmal unter besondern Feierlichkeiten, mit Zuziehung der Behörden, damit jedes einzelne von dem Apotheker für den Theriak bestimmte Ingredienz vorher seiner Güte nach geprüft werden konnte, vorgenommen wurde. Zu unsern Zeiten haben die Feierlichkeiten und auch beinahe der Gebrauch aufgehört, doch ist noch unter dem 16. Juni 1816 von dem Ministerio

Digitized by Google

des Innern zu Neapel der dasigen Correctionsanstalt das Privilegium ertheilt worden, ausschliesslich den Theriak zu bereiten und zu verkaufen. Jeder Apotheker der Hauptstadt muss der Anstalt jährlich 2 Pfund und jeder Apotheker in der Provinz 1 Pfund abnehmen. Wo Theriak als Hausmittel ohne ärztliche Verordnung verlangt wird, darf diese Zusammenmischung, die auf die Unze ungefähr 5 Gran Opium enthält, nicht verabreicht werden, sondern nur eine ohne Opium gemachte Mischung, wo sie dann aber auch das *Philonium romanum*, das *Electuarium requietis Nicolai*, Mithridat u. s. w. ersetzen wird.

Der Theriak wird sowohl innerlich als auch äusserlich, als Pflaster, gebraucht. Wenn der Theriak durch die Aufbewahrung zu trocken geworden sein sollte, so muss man ihn nur mit etwas Malagawein, nicht mit Honig, versetzen, damit das Verhältniss des Opiums nicht zu sehr abgeändert werde.

Elemi. *Elemi.*

(Icica Icicariba DeC. Burseraceae.)

Ein festes Harz, aussen härter, innen weicher und zähe, in der Hand geknetet erweichend, von citronartiger Farbe, beim Reiben weiss, halbdurchscheinend, von etwas fenchelartigem Geruche. Es ist der an der Luft erhärtete Saft, der aus dem in Brasilien einheimischen Baume ausfliesst.

Jetzt kommt auch ein anderes Harz im Handel vor in cylinderförmigen, weissen, aussen undurchsichtigen, innen halbdurchscheinenden, in der Hand geknetet erweichenden Stücken, welches auch angewendet werden kann. Es kommt, wie man sagt, von einem unbekannten Baume.

Von Elemi sind zu verschiedenen Zeiten verschiedene Sorten in den Handel gebracht worden, deren Abstammung sich nicht mit Sicherheit angeben lässt, und kommen auch jetzt vor. In Geiger's Handb. d. Pharm. II. 1218 werden beschrieben: 1) Westindisches, amerikanisches oder brasilianisches Elemi. 2) Elemi in Kuchen aus Guiana oder Mexiko. 3) Afrikanisches oder wahres Elemi (Brandes' Arch. XX. 219), welches kaum oder selten im Handel vorkommt, und 4) Bengalisches Elemi (Geig. Magaz. XXXIV. 285). Nach Kostelletzky (Med. pharm. Flora 1228) liefert *Amyris Plumieri* DeC., zu welcher vielleicht *A. elemifera* L., die sonst als die eigentliche Mutterpflanze des Elemi bezeichnet wurde, gehört, eine Sorte Elemi, die in Westindien angewendet wird, *Icica Icicariba* DeC. (S. 1223), zu *Amyrideae*, Abth. *Burseraceae*, gehörig, ein in Brasilien einheimischer Baum, aber die Sorte Elemi, welche nach Europa kommt. In Ostindien liefern *Amyris Agallocha* Roxb., einige Arten von *Gardenia*, und auf den Molukken *Canarium commune* L. ebenfalls Sorten des Elemi.

Nach Endlicher (Medic. Pflanzen d. Oestr. Pharmak. 1842. 525) beruht die bisherige Annahme der *Amyris elemifera* L. als Mutterpflanze des Elemi auf einem Irrthume Linné's, der zwei von ihm nie gesehene Bäume, die von Plumier beschriebene antillanische *Elemifera* (*Amyris Plumieri* DeC.), und die *Icicariba* des Marcgrav und Piso in eine Art vereinigte. Gegenwärtig weiss man mit Bestimmtheit, dass die beiden Pflanzen zu zwei sehr verschiedenen Gattungen gehören, und da es sehr zweifelhaft ist, ob Elemi aus Westindien kommt, dieses Harz aber in Menge aus Brasilien gebracht wird, so kann man mit einem vorerst hinreichenden Grade von Wahrscheinlichkeit den brasiliani-

Digitized by Google

schen Baum, den LINNÉ mit zu seiner *Amyris elemifera* zog, nämlich *Icica Icicariba* DEC., als die Quelle der officinellen Drogue ansehen. Das sogenannte indische und das afrikanische oder ächte Elemi sind Harze, deren Abstammung noch ganz zweifelhaft ist, und vermuthlich von vielerlei Pflanzen aus dieser und aus ganz verschiedenen natürlichen Familien kommen. Wahrscheinlich liefern auch andere Arten der grossen Gattung *Icica* ein dem Elemi ähnliches Harz, und vielleicht kommt ein Theil unserer Waare von andern wahrscheinlich Guianischen Icicen.

Icica Icicariba DEC., in Brasilien einheimisch, ist ein Baum vom Ansehen der Weissbuche, der Stamm jedoch dünner, mit glatter grauer Rinde. Blätter wechselständig, unpaarig gefiedert, Blättchen fünf oder sieben, lanzettförmig, zugespitzt, lederartig, glänzend grün. Blüthen sehr klein, kurze Trauben bildend, in den Achseln der Blätter büschelförmig vereinigt. Blumenblätter vier, grün mit weisslichem Rande. Frucht von der Grösse und Gestalt einer Olive, bei der Reife roth, mit harzigem Fleische.

Aus den in die Rinde des Stammes gemachten Einschnitten fliesst das Elemi, welches an der Luft härter wird. Es kommt in 2—300 Pfund schweren Kisten nach Europa. Es besteht aus kleineren oder grösseren zusammengebackenen Massen, die blassgelb, mehr oder weniger ins Grünliche gehend, manchmal auch hochgelb oder sogar orangegelb sind. Das Harz ist fettglänzend, ziemlich durchscheinend, gewöhnlich mit Rinden- und Holzsplittern verunreinigt, und hat ein spec. Gew. von 1,08. Es ist nur in der Kälte brüchig, auf dem Bruche matt oder fett glänzend, bei gewöhnlicher Temperatur zähe, in der Hand knetbar; die hochgelben Stücke sind trockner, spröder und leicht zerreibbar. Es hat einen angenehm harzigen, süssen, fast fenchelartigen Geruch, der sich beim Erwärmen stärker entwickelt, und einen balsamisch bitterlichen Geschmack. In der Hitze ist es leicht schmelzbar und sehr entzündlich. Von kaltem Alkohol wird es nur zum Theil, von kochendem vollkommen gelöst. In Wasser ist es unlöslich.

Mit dieser von ENDLICHER entlehnten Beschreibung des Elemi stimmt eine Probe überein, die ich als Elemi von Yucatan erhalten habe, nur dass sie, als eine noch sehr frische Waare, der ganzen Masse nach weich und von starkem Geruche ist. Eine andere Probe, Elemi von Manilla bezeichnet, aussen weiss, wie bestäubt, fast trocken und brüchig, von etwas schwächerem Geruche, ist die gleichfalls im Handel vorkommende Sorte, deren Anwendung die Pharmakopöe gestattet, die aber nicht immer in cylinderförmigen, sondern auch in mehr platten Stücken vorkommt.

BONASTRE (SCHWEIGG. N. J. 1823. VI. 366; TROMMSD. N. J. VII. 1. 368) hat aus dem Elemi durch Destillation mit Wasser, durch Ausziehen mit kaltem und nachher mit kochendem Alkohol folgende Bestandtheile erhalten: ätherisches Oel 12,5; in kaltem Alkohol auflösliches Harz 60,0; nur in kochendem, nicht in kaltem Alkohol, in Aether und Oelen auflösliches Harz von milchweisser Farbe 24,0; bitteres Extract 2,0; Unreinigkeit 1,5. BAPST erhielt aus dem Elemi eine in Alkohol schwer auflösliche krystallisirbare Substanz, die er Elemi nannte.

Elixir ad longam vitam. *Lebenselixir. Schwedisches Lebenselixir.*

Nimm: *Glänzende Aloë zehn Drachmen,*
Lerchenschwamm,
Rhabarberwurzel,
Zittwerwurzel,

Digitized by Google

Enzianwurzel,
Galgantwurzel,
Myrrhe,
Theriaklatwerge, von jedem *acht Scrupel,*
Safran zwei Drachmen,
weissen Zucker vier Unzen.

Nachdem sie zerschnitten und zerstossen worden, giesse darauf
Franzbranntwein vier Pfund.

Digerire *einige Tage hindurch*, dann drücke aus und filtrire.

Es sei von brauner, etwas dunkler Farbe und klar.

Elixir Aurantiorum compositum. *Zusammengesetztes Pomeranzenelixir.*
(Loco elixirii visceralis Hoffmanni. *Statt Hoffmann's Magenelixir.*)

Nimm: *Pomeranzenschalen*, von dem innern schwammigen Marke befreit und zerschnitten, *vier Unzen,*
Zimmtkassia zerstossen *zwei Unzen,*
Reines *kohlensaures Kali eine Unze.*

Giesse auf
Malagawein vier Pfund.

Macerire sechs Tage hindurch, dann presse aus und löse in der Tinctur auf
Gentianextract,
Wermuthextract,
Dreiblattextract,
Kaskarillextract, von jedem *eine Unze.*

Nachdem es sich abgesetzt hat, filtrire und bewahre es in gut verschlossenen Gefässen auf.

Es sei klar, von brauner Farbe, und von bitter-gewürzhaftem Geschmacke.

*Elixir e Succo Glycyrrhizae. *Lakrizensaftelixir.*
(Loco elixirii pectoralis. *Statt des Brustelixirs.*)

Nimm: *Gereinigten Lakrizensaft zwei Unzen.*

Löse auf in
Sechs Unzen Fenchelwasser.

Der klar abgegossenen und colirten Auflösung setze hinzu
anishaltige Ammoniakflüssigkeit zwei Unzen.

Gemischt bewahre es in einem gut verschlossenen Gefässe auf.

Es sei braun und ohne Bodensatz.

Digitized by Google

Elixir Proprietatis Paracelsi.

Nimm: Gröblich gepulverte *Aloë*,
— — *Myrrhe*, von jedem *zwei Unzen*,
Gepulverten *Safran eine Unze*.

Giesse auf
Rectificirten Weingeist zwei Pfund,
Verdünnte Schwefelsäure zwei Unzen.

Sie werden vier Tage hindurch macerirt, und hierauf werde die Flüssigkeit filtrirt und aufbewahrt

Es sei von dunkelrothbrauner Farbe und klar.

Emplastrum adhaesivum. *Klebpflaster.*

Nimm: *Olivenöl sechs Pfund*,
aufs Feinste gepulverte *Bleiglätte drei Pfund und acht Unzen*.

Sie werden unter fortwährendem Umrühren und öfterem Eintröpfeln von *lauwarmem gemeinen Wasser* bis zur gehörigen Pflasterconsistenz gekocht. Dann werde die Masse bei gelinderer Wäsme, aber auch unter fortwährendem Umrühren, abgedampft, bis alles Wasser verschwunden und die weisslich-gelbliche Farbe in eine weisslichgraue umgeändert sein wird. Nachdem der Kessel vom Feuer entfernt worden, setze der noch heissen Masse hinzu

Geigenharz vier Pfund,
Gemeinen Terpenthin vier Unzen,

die vorher geschmolzen und einem gelinden Feuer ausgesetzt worden, bis sie ruhig wie Oel fliessen.

Endlich werde das Gemischte von Neuem unter beständigem Umrühren abgedampft, bis aller Schaum verschwunden ist. Nach dem Erkalten zerbrich es in Stücke und bewahre es auf.

Es sei ein braunes, glänzendes, in der Kälte hartes Pflaster. Altes ist dem frischen vorzuziehen.

Die Bleipflaster waren schon den Alten bekannt.

Pflaster sind feste, zähe, zum äusserlichen Gebrauche bestimmte Massen, die, von den Salben nur durch eine stärkere Consistenz verschieden, sich schon in gelinder Wärme zwischen den Fingern erweichen und dann leicht auf Leinwand oder Leder zu einem dünnen oder dickern Ueberzuge sich ausstreichen lassen, und in dieser Form nach Verschiedenheit ihrer Mischung und Bereitung mehr oder weniger fest auf der Haut ankleben. Sie sind gewöhnlich durch Bearbeiten und Kneten der fertigen Pflastermischung zwischen den mit Wasser befeuchteten Händen (Malaxiren) und Ausrollen derselben auf einem glatten, nassgemachten, bei einigen besser mit Oel bestrichenen Brette, Bleche oder Steine in cylindrische Stangen oder Rollen von verschiedener Länge und Dicke gebracht worden. Gut bereitete Pflaster müssen eine zusammenhängende Consistenz haben, in der Kälte hart und trocken sein, die Finger nicht beschmuzen,

Digitized by Google

bei gelinder Wärme hingegen sich leicht zusammendrücken lassen, weich und dehnbar werden, sich mit einem Spatel oder Messer bequem streichen lassen und an dem Leder, der Leinwand oder dem Seidenzeuche, worauf sie gestrichen worden, sowie nachher an der Haut wohl ankleben. Zum völligen Schmelzen und Flüssigwerden verlangen sie schon einen ziemlichen Wärmegrad. Die Bleipflaster müssen den Bleikalk gehörig aufgelöst, nicht vermengt enthalten, und daher, wenn man sie mit Wasser knetet, dasselbe nicht milchig machen. Bei den gemischten Pflastern müssen die Ingredienzien sehr genau durcheinander gemischt, die Masse des Pflasters muss völlig gleichförmig, durchgängig von einerlei Farbe und nicht bröcklich sein; gute Pflaster müssen inwendig und auswendig einerlei Beschaffenheit und Consistenz haben. Wenn ätherische Oele, Kampher und andere flüchtige Substanzen der Pflastermischung zugemischt werden sollen, so muss dieses nicht in der Hitze, wo sie entweichen würden, sondern vor dem gänzlichen Erkalten der Mischung geschehen, damit die Pflaster den eigenthümlichen Geruch behalten. Das Malaxiren der Pflaster muss mit recht rein gewaschenen Händen geschehen, damit die Pflasterstangen nicht eine schmuzige, gleichsam wolkige Farbe sowohl auf der Oberfläche als im Innern erhalten.

Bei der Bereitung des Klebpflasters hat man nun besonders darauf zu sehen, dass das Kochen und Zusammenschmelzen der Ingredienzien und das nachherige Abdampfen der Masse bei einem solchen Feuer geschehe, dass die Masse nicht anbrenne und dadurch eine sehr braune Farbe erhalte. Durch längeres Liegen an der Luft wird das Pflaster etwas härter und klebt dann besser. (Beschreibung einer Pflasterwalze, mit der man in wenigen Minuten das Pflaster zu jeder beliebigen Dicke aufstreichen kann, in Buchner's Repert. XV. 1823. S. 456.)

Emplastrum adhaesivum Anglicum. *Englisches Klebpflaster.*

Nimm: Zerschnittene *Hausenblase eine Unze.*
Koche sie in
einer hinreichenden Menge *gemeinen Wassers*
bis zur Colatur der Auflösung von *zwölf Unzen.* Mit *sechs Unzen* von dieser heissen Auflösung werde Seidenzeuch, Taffet genannt, in einer Länge und Breite von *zwei Fuss* hinlänglich ausgespannt, in Zwischenräumen mit Hülfe eines Pinsels überzogen, und was überzogen worden ist, getrocknet. Den rückständigen *sechs Unzen* werden nach und nach hinzugesetzt
vier Unzen rectificirten Weingeistes
und der Taffet zum zweiten Male auf dieselbe Weise überzogen. Endlich werde die Rückseite des Zeuches
mit *Benzoëtinctur* in hinreichender Menge
überstrichen, gut getrocknet und an einem warmen Orte aufbewahrt.
Es sei steif, nassgemacht an der Haut fest anhängend.

Dieses Klebpflaster, allgemein unter dem Namen Englisches Pflaster bekannt, ist zwar eine sehr gewöhnliche Handelswaare, doch ist die hier geforderte eigene Bereitung desselben mit keinen besondern Schwierigkeiten verknüpft. Das grösste Erforderniss hierzu ist ein hölzerner Rahmen, in welchen

Digitized by Google

man das Stück Taffet einspannt, auf welches man dann die warme Hausenblasenauflösung mit einem Haarpinsel gleichförmig aufträgt. Man lässt den Ueberzug an einem warmen Orte trocken werden, worauf man das Ueberziehen mit der wieder erwärmten und mit Weingeist versetzten Hausenblasenauflösung zum zweiten, auch wohl dritten Male wiederholt, bis die Fläche des Taffets recht glänzend ist und benetzt fest auf der Haut anklebt. Damit das Pflaster nicht durchschlage und hierdurch auf beiden Seiten klebend gemacht werde, muss die Hausenblasenauflösung, besonders zur ersten Ueberstreichung, die gehörige Dicke haben. Man überzieht gewöhnlich schwarzen und auch rothen Taffet und bereitet auf diese Weise schwarzes und rothes Englisches Pflaster. Einige pflegen der Hausenblasenauflösung etwas Peruvianischen Balsam zuzusetzen; nach unserer Vorschrift wird die Rückseite des Pflasters mit Benzoëtinctur überstrichen.

Emplastrum Ammoniaci. *Ammoniakgummipflaster.*

Nimm: *Gelbes Wachs,*
Burgundisches Harz, von jedem *vier Unzen.*

Den geschmolzenen und etwas wieder erkalteten mische hinzu

Gereinigtes Ammoniakgummi sechs Unzen,
Gereinigtes Mutterharz zwei Unzen,

die in

vier Unzen gemeinem Terpenthin

im Dampfbade aufgelöst worden. Es werde ein grünliches Pflaster.

Die Farbe des Pflasters geht ins Grau-bräunlichgelbe, es klebt gut und riecht stark nach den beigemischten Gummiharzen.

Emplastrum aromaticum. *Gewürzhaftes Pflaster.*

(Loco Emplastri stomachici. *Statt des Magenpflasters.*)

Nimm: *Gelbes Wachs acht Unzen,*
Hammeltalg sechs Unzen,
Gemeinen Terpenthin zwei Unzen.

In die geschmolzenen und halb wieder erkalteten mische hinein

gepulverten *Weihrauch vier Unzen,*
gepulverte *Benzoë zwei Unzen,*
Muskatöl anderthalb Unzen,
Pfeffermünzöl,
Nelkenöl, von jedem *zwei Drachmen.*

Es werde ein graubraunes, zähes Pflaster, von gewürzhaftem Geruche, welches gut aufzubewahren ist.

Zur bessern Aufbewahrung pflegt man jede Stange dieses Pflasters besonders in Wachspapier einzuwickeln; doch muss es nicht auf zu lange Zeit vorräthig gehalten werden.

Digitized by Google

*Emplastrum balsamicum Schiffhausii. *Schiffhausen's balsamisches Pflaster.*

Nimm: *Reines Baumöl drei Pfund,*
Venetische Seife ein Pfund,
Aufs Feinste pulverisirtes Bleiweiss,
— — — *Minium,* von jedem *ein Pfund.*

Koche bis zur gehörigen Pflasterconsistenz. Dem beinahe wieder erkalteten Pflaster setze hinzu:

Fein geriebenen Kampher drei Unzen,
— — *sibirisches Bibergeil anderthalb Unzen.*

Bewahre es gut auf.

Dieses Pflaster, als Geheimmittel verkauft, einst in sehr grossem Ansehen als von ausgezeichnet heilsamer Wirkung gegen die verschiedenartigsten Krankheiten, gleichsam ein Universalpflaster, wurde von der russischen Kaiserin Katharina II. dem Erfinder für 30,000 Rubel abgekauft, und öffentlich bekannt gemacht. Sein Ruf ist zwar durch die Zeit geschmälert, jedoch nicht ganz vertilgt, so dass es auch jetzt noch bisweilen als Hausmittel gebraucht wird.

Emplastrum Cantharidum ordinarium. *Gewöhnliches Spanischfliegenpflaster.*

(Emplastrum vesicatorium ordinarium. *Gewöhnliches Blasenpflaster.*)

Nimm: *Gelbes Wachs zwölf Unzen,*
Gemeinen Terpenthin,
Baumöl, von jedem *drei Unzen.*

In die geschmolzenen und halb wieder erkalteten mische hinein
gröblich gepulverte *Spanische Fliegen sechs Unzen,*
so dass es ein im Anfühlen fettes, weiches Pflaster werde, mit grünen glänzenden, gleichmässig zerstreuten Punkten, welches an einem trocknen Orte aufzubewahren ist.

Bei Bereitung dieses Pflasters hat man sich zu hüten, die gepulverten spanischen Fliegen nicht zu früh der noch heissen Pflastermasse zuzusetzen. Beim Ausrollen des Pflasters vermeidet man gern das Wasser, weil sonst das Pflaster leicht schimmlig wird und verdirbt; man benetzt lieber das Brett mit ein wenig Baumöl. Ein gutes Spanischfliegenpflaster hat eine grünlichgraue Farbe, und muss sowohl auf seiner Oberfläche als im Bruche eine gehörige Menge grüner glänzender Theilchen von spanischen Fliegen zeigen. Es muss nicht alt und bröcklich sein, sondern sich gut auf Leinwand ausstreichen lassen; auch muss es den Geruch der Kanthariden besitzen.

Emplastrum Cantharidum perpetuum. *Immerwährendes Spanischfliegenpflaster.*

(Emplastrum vesicatorium perpetuum *Immerwährendes Blasenpflaster.*)

Digitized by Google

Nimm: *Gemeinen Terpenthin,*
Gepulverten *Mastix,* von jedem *drei Unzen.*
Den bei gelinder Wärme geschmolzenen mische hinein
Gepulverte *Spanische Fliegen eine Unze,*
Gepulvertes *Euphorbium eine halbe Unze.*
Es werde ein grünlich-schwarzes, hartes, zerbrechliches Pflaster.

Emplastrum Cerussae. *Bleiweisspflaster.*
(Emplastrum album coctum.)

Nimm: aufs Feinste pulverisirte *Bleiglätte ein Pfund,*
Baumöl vier und ein halb Pfund.
Unter fortdauerndem Umrühren werden sie gekocht, wobei man nach und nach und mit Umsicht eine mässige Menge warmen *gemeinen Wassers* hineintröpfelt, damit nicht Feuchtigkeit fehle. Nach der Auflösung der Bleiglätte setze hinzu:
gepulvertes *Bleiweiss sieben Pfund.*
Koche unter fortwährendem Umrühren, und wenn es bis auf 125° C. (= 100° R.) gekommen ist, setze, wenn es nöthig werden sollte, in Zwischenräumen *warmes gemeines Wasser* hinzu, bis es ein Pflaster wird.

Es sei weiss, mit der Zeit gelblich werdend, mit völlig verbundenem Bleiweisse.

Schon die Alten haben aus den fetten Stoffen und Bleioxyden Pflaster bereitet. Die Bereitungsart aber war sehr umständlich und langwierig, auch blieb der Vorgang bei der Pflasterbildung bis auf die neuesten Zeiten unbekannt.

Zur Bereitung der Bleipflaster wendet man die Bleiglätte, das Bleiweiss, auch wohl das Minium an, und es kommt stets auf ein richtiges Verhältniss des Bleioxyds zu dem fetten Stoffe an. Bei dem Olivenöle rechnet man auf einen Theil desselben zwei Theile Bleiweiss, auf einen Theil Bleiglätte aber zwei Theile Oel, und auf einen Theil Mennige zwei und einen halben Theil Oel. Das Verfahren bei Bereitung der Bleipflaster ist folgendes. In einem geräumigen (damit nämlich die beim Kochen stark aufschäumende Masse nicht übersteige) kupfernen Kessel mit glattem runden Boden wird das Oel bis zum Sieden erhitzt, dann das aufs Feinste gepulverte Bleioxyd hineingeschüttet, wobei man mit einem breiten hölzernen Spatel unausgesetzt rührt, damit nicht das Bleioxyd sich auf dem Boden des Kessels festsetze. Dieses Erhitzen des Bleioxyds mit dem Fette ohne Zusatz von Wasser befördert zwar bedeutend die Pflasterbildung, doch darf es nicht zu lange fortgesetzt werden, auch muss die Hitze nur mässig sein, weil sonst das Pflaster eine graubraune Farbe annimmt. Nach Zeise (Beiträge zur Nutzanwendung der Wasserdämpfe, 1826. S. 68 und daraus im Berl. Jahrb. XXVIII. 2. S. 157) gelingt die Pflasterbildung ohne Wasser nicht; ohne Wasserzusatz erfolgte die Auflösung des Bleioxyds nicht, sondern dieses blieb grösstentheils unaufgelöst. Durch Zeise's Versuche ist ferner nachgewiesen, dass bei Bereitung des Pflasters die Temperatur bedeutend steigt, sobald kein Wasser mehr in der Mischung enthalten ist. Zeise empfiehlt daher, den fünften oder sechsten Theil der Gewichtsmasse der vorschriftsmässigen Menge Bleioxyd und Oel war-

Digitized by Google

mes Wasser zur Seite zu stellen, die Mischung bis auf 100° R. zu erhitzen, und mit einem Thermometer oft die Temperatur der Pflastermasse zu prüfen. Man erhält bei diesem Temperaturgrade die Mischung einige Zeit, unter Hinzugiessen kleiner Mengen Wassers, und wenn die Mischung sich zu verändern und dickflüssiger zu werden anfängt, so steigert man, unter bisweiligem Zugiessen von etwas Wasser, die Hitze bei dem *Emplastrum Plumbi simplex* bis auf 105° R. Sollte nun bei der nämlichen Intensität des Feuers das Thermometer noch mehr steigen, so ist dies immer ein sicheres Zeichen, dass es an Wasser fehlt. Man muss alsdann, wenn es selbst bis 110° gestiegen sein sollte, den Kessel vom Feuer nehmen, erst etwas abkühlen lassen, bevor man aufs Neue Wasser hinzusetzt. Bei Bereitung des Bleiweisspflasters fand ZEISE, dass man die Hitze bei diesem Pflaster um 4—6° steigern, und die Mischung unter Zusatz von sehr wenigem Wasser möglichst dem 110° nahe erhalten könne, und erklärt diesen Erfolg durch die grössere specifische Schwere der Masse, die durch einen grösseren Druck dem Verdampfen des zugesetzten Wassers kräftiger widersteht. Bei einem verhältnissmässig sehr geringen Verbrauche an Brennmaterial ist die Pflasterbildung in 1½ bis 2 Stunden völlig beendigt. Wird aber zu viel und zu häufig Wasser zugesetzt, so wird sehr viel Wärme verbraucht, um das Wasser wieder in gasförmigem Zustande fortzuschaffen, hierdurch sinkt zugleich die Temperatur der Mischung unter denjenigen Grad, bei welchem die Pflasterbildung am geschwindesten erfolgt, und die Arbeit dauert mehrere Stunden. SILLER (Pharm. Centrbl. 1835. S. 735 und 1837. S. 616) giebt zwar an, dass die Steigerung der Temperatur über den Siedepunkt des Wassers durchaus nicht nöthig sei, denn er erhielt durch Hineinleiten kochend heisser Wasserdämpfe in das Gemisch aus 18 Pfunden Baumöl und 10 Pfunden Bleiglätte unter fortwährendem Umrühren nach 2 Stunden ein blendend weisses Pflaster, dessen Consistenz nur etwas weich war, so dass noch 1 Pfund Bleiglätte zugesetzt und aufgelöst wurde; aber diese Methode ist etwas umständlich. Zweckmässig wird nach PIRNGRUBER die feingepulverte Bleiglätte mit Wasser zu einem Breie angerührt von solcher Consistenz, dass die Masse nicht vom Spatel abfliesst. Sobald das Oel die gehörige Hitze angenommen hat, was zum Gelingen nothwendig ist, wird die Bleiglätte spatelweise eingetragen, so dass nicht eher eine neue Eintragung erfolgt, bis die Feuchtigkeit der vorigen verdampft ist; die Pflasterbildung geht sehr schnell von Statten. Ist die Operation dem Ende nahe, und das Bleioxyd beinahe aufgelöst, so bilden sich in der kochenden Masse grosse Blasen, und es zeigt sich ein eigenthümlicher Pflastergeruch; die heisse Masse bildet nun beim Herunterfliessen vom Spatel eine zusammenhängende zähe Masse, nicht einzelne Tropfen. Lässt man etwas davon in kaltes Wasser oder auf einen kalten Stein tropfen, so zeigt es sich fest, und lässt sich zwischen den Händen kneten, ohne sie abzuschmuzen oder anzukleben. Sollte das Pflaster doch etwas grau geworden sein, so lässt sich dieses einigermassen dadurch verbessern, dass man etwas viel Wasser zusetzt und unter heftigem Umrühren das Pflaster einige Zeit stark kocht. Man verdampft nun in sehr gelinder Hitze noch die etwanige Feuchtigkeit, entfernt dann den Kessel vom Feuer, lässt die Masse etwas erkalten, nimmt sie dann spatelweise heraus, malaxirt sie, und rollt sie zu Stangen aus.

Die Pflasterbildung ist erst in neuerer Zeit durch die Arbeiten CHEVREUL's über die Saponification aufgeklärt worden; beide beruhen auf gleichen Grundsätzen; sowie bei den Seifen durch die Alkalien die Fette in Säuren eigenthümlicher Art umgewandelt werden, so erfolgt diese Umwandlung der Fette bei den Pflastern durch die alkalische Reaction der Bleioxyde, und zwar hier wie dort ohne Zutritt der atmosphärischen Luft oder des Sauerstoffgases. Oleïn, Margarin und Stearin der Fette werden hier wie dort in Oel-, Margarin- und Stearin-

Digitized by Google

säure umgewandelt, so dass man die Bleipflaster als aus öl-, margarin- und stearinsaurem Bleioxyde bestehend anzusehen hat, wobei die etwa an das Bleioxyd gebundene Kohlensäure ausgetrieben wird und gasförmig entweicht. Zugleich erzeugt sich eine besondere süsse Materie, Glycerin, welche SCHEELE zuerst wahrgenommen hat, und die daher jetzt noch den Namen SCHEELE'sches Süss führt. Man erhält diese Materie, wenn man das frisch bereitete Bleipflaster mit Wasser auskocht und die Abkochung verdunsten lässt; es bleibt eine geringe Menge einer dicken syrupähnlichen Substanz zurück, welche kein Blei enthält, wenn das Fett nicht ranzig war, und wenn sie bleihaltig ist, so kann man das Blei durch Schwefelwasserstoffgas leicht entfernen.

Die Wirkung des Wassers scheint bei der Pflasterbereitung eine zweifache zu sein, denn es dient durch seine Abdunstung zur Mässigung der Temperatur, wodurch das Anbrennen der Masse verhindert wird; zweitens vereinigt sich aber nur durch seine Vermittelung das Bleioxyd mit den fetten Säuren, denn ohne die Gegenwart von Wasser verbinden sich selbst die schon fertig gebildeten Säuren durch Schmelzung nur mit der Menge Bleioxyd, die zur Bildung des neutralen Salzes nöthig ist. Dessen ungeachtet ist es möglich, Bleipflaster ohne Wasser zu erhalten, aber dann liefert das Oel, nach GUSSEROW, etwas andere Producte und kein Glycerin; es bildet sich nämlich Essigsäure, unter deren Vermittelung die basische Verbindung entsteht. Um Bleipflaster durch vorsichtiges Erhitzen des Oels auch ohne Wasser zu bereiten, setzt man, gerade wenn das Oel zu kochen anfangen will, das Oxyd nach und nach in kleinen Antheilen unter beständigem Umrühren hinzu: es ist aber viel Vorsicht nöthig. (GUSSEROW und KÜPER im Berl. Jahrb. XXX. 2. 1828.). Das Bleipflaster ist als ein Gemenge von den zu einem Dritttheile mit den fetten Säuren gesättigten Bleioxydsalzen zu betrachten, worin nämlich die Säuren dreimal soviel Base wie in den neutralen Salzen aufnehmen. Die neutrale Verbindung entsteht durch Fällung einer Bleizuckerlösung mit einer Lösung von harter Seife; sie ist weiss, zähe, in der Wärme klebrig, und wird durch Schmelzen durchsichtig.

Das Bleiweisspflaster, welches in früheren Zeiten allein aus Bleiweiss und Oel bereitet wurde, enthält wahrscheinlich, dem oben angegebenen Verhältnisse der Bleioxyde zu dem Olivenöle zufolge, deren grosse Verschiedenheit bis jetzt unerklärt ist, noch unverändertes Bleiweiss. Es ist völlig weiss, etwas glänzend, fest, in der Kälte etwas brüchig, in der Wärme der Hand wird es zähe und knetbar, so dass es sich streichen lässt. Durch langes Liegen wird es, wie alle Bleipflaster, härter und spröder. Es ist geschmacklos, von schwachem eigenthümlichen Geruche, unlöslich in Wasser und Weingeist. Durch Hitze wird es zerstört und giebt ein Bleikorn. Wenn es aus einem unreinen, mit Kreide verfälschten Bleiweisse bereitet worden, so ist es weich und fettig anzufühlen, auch zeigt es sich bröcklich und man bemerkt darin die Kreide als ein weisses Pulver, welches sich dem Wasser mittheilen lässt und dieses milchig macht. Ein unreinliches Verfahren beim Ausrollen des Pflasters zu Stangen giebt diesem auf der Oberfläche eine schmuzige graue Farbe, die sich aber auch in der innern Masse zeigt, wenn das Pflaster angebrannt ist.

Emplastrum Conii. *Schierlingspflaster.*

Nimm: *gelbes Wachs ein Pfund,*
Geigenharz,
Olivenöl, von jedem *ein halbes Pfund.*

Digitized by Google

Wenn sie geschmolzen und halb wieder erkaltet sind, mische allmählig hinzu:

gepulvertes *Erdschierlingskraut ein Pfund,*

dass es ein graugrünes, etwas weiches Pflaster werde.

Auf dieselbe Weise werde bereitet:

* Emplastrum Hyoscyami, *Bilsenkrautpflaster,*

welches braungrünlich, etwas weich sein muss;

* Emplastrum Meliloti, *Melilotenpflaster,*

welches dunkelgrünlich, etwas weich sein muss.

Sie müssen gut aufbewahrt werden, damit sie nicht beim langen Liegen schimmlig werden.

Diese Pflaster müssen gleichförmig gemischt sein, die Farbe und den Geruch der gepulverten Kräuter erkennen lassen, und weder im Aeussern noch im Innern Schimmel zeigen, welchem Verderben diese Pflaster leicht unterworfen sind, besonders wenn beim Ausrollen derselben zu Stangen Wasser hineingebracht worden ist, daher es besser ist, sie mit etwas Oel auszurollen.

* Emplastrum diaphoreticum Mynsichti. *Mynsicht's schweisstreibendes Pflaster.*

Nimm: *Bdellium vier Unzen,*
gelbes Wachs neun Unzen,
Geigenharz vier Unzen,
Ammoniakgummi zwei Unzen,
Mastix,
Weihrauch, von jedem *eine halbe Unze,*
Sandarak eine Unze,
Bernstein drei Unzen,
Terpenthin zwei Unzen.

Wenn das Wachs mit dem Geigenharze geschmolzen, vom Feuer entfernt und halb wieder erkaltet ist, so wird der mit dem Ammoniakgummi zusammengeschmolzene Terpenthin, und wenn diese vereinigt und aufs Beste gemischt sind, so werden die übrigen, in Pulver zerrieben, zugesetzt und genau mit einander gemischt. (Dispens. Borusso-Brandenburgicum 1781.)

Emplastrum foetidum. *Stinkendes Pflaster.*

(Emplastrum resolvens [Schmuckeri]. *Schmucker's resolvirendes Pflaster.*)

Digitized by Google

Nimm: *Gereinigtes Ammoniakgummi zwölf Unzen,*
Gereinigten Stinkasand vier Unzen,
Gemeinen Terpenthin,
Einfaches Bleipflaster, von jedem *eine Unze.*

Sie werden im Wasserbade geschmolzen, und durch Mischen werde es ein Pflaster.

Es sei grünlichbraun und zähe.

Emplastrum fuscum. *Braunes Pflaster.*

(Emplastrum nigrum. Emplastrum Noricum. *Nürnberger Pflaster.* Emplastrum Minii adustum. *Angebranntes Minium-pflaster.*)

Nimm: Aufs Feinste gepulvertes *Minium acht Unzen,*
Baumöl sechzehn Unzen.

In einem passenden Kessel werden sie unter beständigem Umrühren gekocht, bis sie eine schwärzlichbraune Farbe angenommen haben. Dann setze hinzu:

Gelbes Wachs vier Unzen,

und, wenn sie geschmolzen und darunter gemischt sind,

Kampher in ein wenig *Baumöl* gelöst *zwei Drachmen,*

giesse in papierne Kapseln aus, schneide das Pflaster nach dem Erkalten in Tafeln und bewahre es gut auf.

Es sei von brauner Farbe und stark nach Kampher riechend.

Aus dieser besonders in früheren Zeiten in grossem Ansehen stehenden Pflastermischung kann sehr leicht das WALTHER'sche Universalpflaster (*Emplastrum universale*) bereitet werden, wenn man jedem Pfunde der noch weichen Pflastermasse, auster dem Kampher, noch zusetzt: gebrannten Alaun und präparirten Bernstein, von jedem drei Drachmen, worauf man das Pflaster ebenso wie das Nürnberger Pflaster in Tafeln bringt, und bei beiden durch gute Aufbewahrung der Verflüchtigung des Kamphers vorbeugt.

Emplastrum de Galbano crocatum. *Safranhaltiges Mutterharz-pflaster.*

Nimm: *Einfaches Bleipflaster sechs Unzen,*
Gelbes Wachs zwei Unzen.

Nachdem sie geschmolzen und halb wieder erkaltet sind, setze hinzu:

Gereinigtes Mutterharz sechs Unzen,

die vorher in

einer Unze gemeinen Terpenthins

im Dampfbade aufgelöst worden, und dann

gepulverten *Safran sechs Drachmen.*

Es werde ein Pflaster von gelblich brauner Farbe.

Digitized by Google

Emplastrum Hydrargyri. *Quecksilberpflaster.*

(Emplastrum mercuriale. *Mercurialpflaster.*)

Nimm: *Einfaches Bleipflaster vier und zwanzig Unzen,*
Gelbes Wachs sechs Unzen.

Sie werden im Dampfbade geschmolzen, dann, nachdem sie daraus entfernt worden, setze hinzu:

gereinigtes Quecksilber acht Unzen,

mit

vier Unzen gemeinen Terpenthins

vorher durch fleissiges Agitiren, mit Hülfe von Terpenthinöl, getödtet. Mische genau, dass es ein Pflaster werde.

Es sei aschgrau, so viel als möglich ohne sichtbare Quecksilberkügelchen.

Wenn auf das Tödten des Quecksilbers die gehörige Sorgfalt verwendet und das Agitiren lange genug fortgesetzt worden, auch die geschmolzene Pflastermischung beinahe wieder erkaltet ist, so dass der zum Tödten des Quecksilbers angewandte Terpenthin nicht schmilzt, in welchem Falle nämlich das Quecksilber sich wieder vereinigen würde, so erhält man das Quecksilber in einer solchen feinen Zertheilung, dass selbst das bewaffnete Auge keine Quecksilberkügelchen erkennen kann. Die aschgraue Farbe des Pflasters ändert sich bei dem Aelterwerden desselben etwas und wird dunkler, wahrscheinlich dadurch, dass das Quecksilber, welches sich zwar aufs Feinste zertheilt, jedoch im regulinischen Zustande im Pflaster befindet, zum Theil in den Zustand des Oxyduls übergeht. (Vergl. *Unguentum Hydrargyri cinereum.*)

Verunreinigungen durch Schwefel oder Kienruss geben sich durch die schwarze Farbe des Pflasters zu erkennen, indem im erstern Falle schwarzes Schwefelquecksilber gebildet wird.

Emplastrum opiatum. *Opiumhaltiges Pflaster. Opiatpflaster.*

(Emplastrum cephalicum. *Hauptpflaster.*)

Nimm: *Gemeinen Terpenthin drei Drachmen,*
Elemi eine halbe Drachme.

Wenn sie im Dampfbade geschmolzen worden, so setze hinzu:

gepulverten *Mastix,*
— — *Weihrauch,* von jedem *zwei Drachmen,*
— — *Benzoë eine Drachme.*

Nachdem sie hierauf zu einer gleichförmigen Masse gebracht worden, mische hinzu:

gepulvertes *Opium eine Drachme,*
zerriebenen *Kampher eine halbe Drachme,*

dass es ein Pflaster werde von brauner Farbe, in der Kälte steif, nach Kampher riechend. Bewahre es an einem kalten Orte auf.

Digitized by Google

Dieses Pflaster hat eine spröde, harzige Consistenz, riecht nach Kampher und den Harzen, und wird zweckmässig in geölter Blase aufbewahrt.

Emplastrum oxycroceum. *Safranpflaster.*

Nimm: *Gelbes Wachs,*
Geigenharz, von jedem *ein halbes Pfund.*
Nachdem sie geschmolzen, durchgeseiht, und ein wenig wieder erkaltet sind, setze hinzu:
gereinigtes Ammoniakgummi,
— — *Mutterharz,* von jedem *zwei Unzen.*
die in
einem halben Pfunde gemeinen Terpenthins
im Dampfbade vorher aufgelöst worden. Dann mische hinein:
gepulverten *Safran,*
— — *Mastix,*
— — *Myrrhe,*
— — *Weihrauch,* von jedem *zwei Unzen*
Es werde ein gelbbraunes Pflaster.

Emplastrum Plumbi compositum. *Zusammengesetztes Bleipflaster.*
(Emplastrum Lithargyri compositum. *Zusammengesetztes Bleiglättepflaster.*)
[Emplastrum Diachylon compositum. *Zusammengesetztes Diachylonpflaster.*]

Nimm: *Einfaches Bleipflaster vier Pfund,*
Gelbes Wachs ein halbes Pfund.
Wenn sie geschmolzen sind, mische hinzu:
gereinigtes Ammoniakgummi,
— — *Mutterharz,* von jedem *vier Unzen,*
in
vier Unzen gemeinen Terpenthins
im Dampfbade aufgelöst. Es werde ein braungelbes, zähes Pflaster

---

Bei der Bereitung dieses Pflasters hat man nur darauf seine Aufmerksamkeit zu richten, dass das Ammoniacum und das Galbanum, wenn man dieselben in einer besondern Pfanne mit dem Terpenthin zusammenbringt, nur der gelinden Hitze des Dampfbades ausgesetzt werden, wobei sie sich, wenn die Gummata von der gehörigen Güte waren, mit dem Terpenthin zu einer klaren Auflösung vereinigen, die man in das etwas abgekühlte Pflaster einrührt. Bei starker Hitze würden die Gummata anbrennen. Waren diese nicht von der gehörigen Güte, so zeigt nachher die ganze Pflastermasse viele eingesprengte Körner, und man thut dann am besten, die ganze Pflastermasse durch Werrig, über einen erwärmten Durchschlag ausgebreitet, zu giessen, so dass das Pflaster eine möglichst gleichförmige Masse darstellt, die stark nach Galbanum riecht. In früherer

Digitized by Google

Zeit kam zu der Masse noch ein Zusatz von Safran, wodurch das Pflaster eine hochgelbe Farbe erhielt, und da dieses Pflaster, als Heil- und Zugpflaster, im Handverkaufe auch jetzt noch meistentheils von dieser Farbe verlangt wird, so kann das zu diesem Zwecke bestimmte Pflaster, da der Apotheker genöthigt ist, dem Vorurtheile des Publikums nachzugeben, mit Orlean gefärbt werden, ohne dass ihm jedoch auch nur das Mindeste an den Schleimharzen entzogen werde. Das zu den ärztlichen Verordnungen bestimmte Pflaster muss aber völlig ungekünstelt dispensirt werden.

Emplastrum Plumbi simplex. *Einfaches Bleipflaster.*

(Emplastrum Lithargyri simplex. *Einfaches Bleiglättepflaster.*)

[Emplastrum Diachylon simplex. *Einfaches Diachylonpflaster.*]

Nimm: Aufs Feinste pulverisirte *Bleiglätte fünf Pfund,*
Baumöl neun Pfund.

Koche bei gemässigtem Feuer, unter beständigem Umrühren mit einem Spatel, und unter bisweiligem Eintröpfeln von ein wenig warmem gemeinen Wasser bis zur gehörigen Pflasterconsistenz.

Es sei weisslich, zähe, nicht fettig, und lasse keine Spuren von nicht aufgelöster Bleiglätte erkennen.

Die Entstehung der Pflaster, wenn Fette, als Baumöl, Schweineschmalz, Repsöl, mit Bleioxyden und etwas Wasser in dem gehörigen Verhältnisse gekocht werden, ist bereits bei *Emplastrum Cerussae* abgehandelt worden. Mit dem reinen Bleioxyde geht die Pflasterbildung leichter und rascher von Statten als mit dem Bleiweisse, und erfolgt auch, wie wir gesehen haben, bei einem niedrigeren Temperaturgrade, nämlich bei 105° R. BRANDES hatte vorgeschlagen, das einfache Silberglättepflaster durch gegenseitige Zersetzung aus weisser Seife und neutralem essigsauren Bleioxyde zu bereiten, indessen wird dadurch, wie bei *Emplastrum Cerussae* bereits angeführt worden, ein anderes Präparat erhalten, nämlich neutrales fettsaures Bleioxyd, wogegen das durch Kochen bereitete Pflaster das dreifach basische Salz ist.

Die Fette erhalten stets durch das Kochen mit Bleioxyden eine mit der Menge des aufgenommenen Bleioxydes im Verhältnisse stehende Consistenz, und die Eigenschaft, an der Luft schnell zu trocknen. Eine flüssige Verbindung von Bleioxyd mit Oel ist der gewöhnliche Malerfirniss, wozu die trocknenden fetten Oele, Leinöl, Mohnöl, Nussöl — zur Pflasterbereitung unbrauchbar — angewandt werden. Auf 100 Th. Oel pflegt man 3 Th. Bleiglätte, eben so viel Bleiweiss, Umbra und gebrannten Gips (zur bessern Ausscheidung der schleimigen Theile des Oels) zu nehmen, und Alles bei schwachem Feuer einige Zeit hindurch unter fortwährendem Abschäumen im gleichförmigen gelinden Kochen zu erhalten, bis wenig Schaum mehr entsteht und dieser röthlich zu werden anfängt, worauf man den Firniss abkühlen und durch ruhiges Stehen sich klären lässt. Nach LEUCHS (ERDMANN's J. VII. S. 133) kann das sechstelessigsaure Bleioxyd, welches man durch Kochen von etwas Bleizucker mit viel Bleiglätte als ein schwer lösliches weisses Pulver erhält, mit grösserem Nutzen als Bleiglätte zur Beförderung der trocknenden Eigenschaften der Oele angewandt werden.

Das einfache Silberglättepflaster muss die angegebene gelblichweisse, nicht aber eine bräunliche Farbe haben, nicht fettig sein, sondern eine gute Pflaster-

Digitized by Google

consistenz besitzen, die mit der Zeit noch härter wird. Es wird wenig für sich viel aber zur Bereitung der zusammengesetzten Pflaster gebraucht.

Emplastrum saponatum. *Seifenpflaster.*

Nimm: *Einfaches Bleiglättepflaster drei Pfund,*
Gelbes Wachs ein halbes Pfund.
Nach dem Schmelzen im Dampfbade setze unter Umrühren hinzu:
gepulverte *spanische Seife drei Unzen.*
Es werde ein zähes, weissliches, nicht schlüpfriges Pflaster.

Euphorbium. *Euphorbium.*

(Euphorbia officinarum L. und Euphorbia canariensis L.)
[Euphorbiaceae.]

Unförmliche, schmuzig gelbliche, undurchsichtige, zerreibliche, Dornenspröschen umgebende, oder an deren Stelle mit kleinen Löchern versehene Stückchen, von sehr scharf brennendem Geschmacke, deren Pulver ausserordentlich heftiges Niessen erregt. Es ist der an der Luft erhärtete Milchsaft von den verwundeten oben genannten Pflanzen. Es muss vorsichtig aufbewahrt werden.

Wird aus Afrika und den Canarischen Inseln zu uns gebracht.

Euphorbia officinarum LINN. *Officinelle Wolfsmilch.*
Euphorbia Canariensis L. *Canarische Wolfsmilch.*
Abbild. Pl. med. 134. 135. 136. G. u. v. SCHL. 256. 294.
Syst. sexual. Cl. XI. Ord. 3. Dodecandria Trigynia.
Ord. natural. Euphorbiaceae.

Diese strauchartigen Pflanzen wachsen im heissesten Afrika und in Aethiopien, auch in Aegypten, Arabien und auf den Canarischen Inseln. Die Pflanze hat ihren Namen nach dem Leibarzte des Königs Juba in Lybien, der EUPHORBUS hiess, und welchem zu Ehren der König dieselbe *Euphorbia* nannte.

Die Wurzel ist dick, länglich, fleischig und an ihrem untern Theile in grosse Zweige getheilt. Der kaktusartige Stengel erhebt sich zu einer Höhe von 3—4 Fuss. Er ist gerade, sehr dick, fleischig, saftig, nackt und auf seiner ganzen Länge tief gefurcht, wodurch sehr hervorstehende Winkel gebildet werden, an deren Ecken, statt der Blätter, sich steife, weissliche, pfriemenförmige, krumme Stacheln befinden, die aus einem kleinen ovalen Knötchen entspringen und zu zweien beisammen stehen. An dem Stengel bilden sich hier und da eiförmige, stumpfe, gefurchte Knospen, die sich in der Folge in Aeste verlängern. Die Blüthen sind klein, von gelbbrauner Farbe, und sitzen auf den Winkeln am Ende des Stengels und der Aeste. Der Kelch ist einblättrig, bauchig, 4—5zähnig, bleibend, und trägt auf dem Rande 4—5 mit den Kelchzähnen alternirende stumpfe, fleischige Blumenblättchen. Rund um ein gestieltes, dreikantiges, dreifächriges *Ovarium* sitzen 12 und mehr fadenförmige gegliederte Staubfäden. Die Frucht ist eine dreiköpfige, dreifächrige Kapsel (*Capsula tricocca*), die in jedem Fache einen Samen hat und elastisch aufspringt.

Digitized by Google

Der aus der geritzten Rinde dieser Euphorbien fliessende scharfe und dann an der Pflanze erhärtete Milchsaft giebt vorzüglich das officinelle Euphorbium, doch mögen auch wohl noch andere, wenig unter einander verschiedene afrikanische Euphorbien mit fleischigen, blattlosen und kaktusartigen Stengeln diesen Milchsaft liefern. In den ältesten Zeiten ist das Euphorbium von *E. antiquorum L.*, einer ebenfalls kaktusartigen, in Nordafrika, Aegypten und Ostindien einheimischen Pflanze gewonnen worden, die in Indien auch jetzt noch zu diesem Zwecke benutzt wird.

Wir bekommen jetzt das Euphorbium aus der Barbarei in dichten ledernen Säcken. Es besteht aus erbsengrossen, auch wohl etwas kleineren oder grösseren Stücken von verschiedener, kugeliger, länglicher, eckiger oder ästiger Gestalt. Die Stücke sind von dem Ansetzen und Eintrocknen des Saftes an den Stacheln der Pflanze häufig ausgehöhlt, und daher mit zwei kleinen Löchern versehen, oder sie halten noch die Stacheln eingeschlossen. Auswendig haben sie eine schmuzig-gelbliche oder rothbräunliche, inwendig weissliche Farbe, sind trocken, zerreiblich, leicht, und insgemein mit fremdartigen Theilen, besonders auch mit Bruchstücken jener Stacheln verunreinigt. In gewöhnlicher Temperatur ist das Euphorbium ohne Geruch, angezündet verbreitet es einen eben nicht unangenehmen Geruch und brennt mit heller Flamme. Beim Kauen scheint es anfänglich geschmacklos zu sein, nachher aber verursacht es einen äusserst ätzenden und brennenden Geschmack, der sehr lange anhält, und der sich nur durch Ausspülen des Mundes mit Oel mildern lässt. Der beim Pulvern aufsteigende Staub erregt, wenn man sich nicht sehr sorgfältig durch ein vorgebundenes nasses Tuch davor schützt, ein sehr heftiges und anhaltendes Niesen, und entzündet das Gesicht.

Die grösseren, trocknen, weisslichen Stücke sind die besten.

Laudet (Trommsd. J. VIII. 1. S. 394) schied aus 1000 Th. Euphorbium: Harz 640; Gummi 233; unaufgelöster Rückstand 93; Verlust 3.

In Braconnot's Zerlegung (Trommsd. J. XVIII. 2. S. 175) verlor das Euphorbium durchs Trocknen in gelinder Wärme $\frac{1}{10}$ seines Gewichts an Feuchtigkeit. Von 4 Grammen blieben nach dem Kochen mit vielem Wasser 3 Grammen unaufgelöst. Die wässrige Auflösung zeigte Aepfelsäure und Kalkerde. 20 Gr. Euphorbium wurden wiederholt mit heissem Alkohol ausgezogen. Die concentrirten Tincturen trübten sich beim Erkalten, und nach zwei Tagen hatte sich ein gleichsam gallertartiger weisser körniger Stoff abgelagert, der 3,4 Gr. wog und sich gänzlich wie Wachs verhielt. Nur hatte er eine leichte Schärfe behalten. Was der Alkohol unaufgelöst gelassen hatte, wurde nun mit Wasser ausgekocht, und so blieben endlich 2,7 Holz und Dornenreiser zurück. Die wässrige Auflösung bildete beim Verdunsten auf der Oberfläche eine Firnisshaut, und zuletzt blieb ein brüchiger Stoff in glimmerartigen Blättern zurück, welcher sich als äpfelsaurer Kalk zeigte, und welchen Laudet für gummigen Extractivstoff genommen hatte. Aus der geistigen Tinctur stellte Braconnot das Harz dar, das eine röthliche Durchsichtigkeit und ausserordentliche Schärfe besass, aber von der Schwefel- und Salpetersäure vollkommen aufgelöst wurde. Dieser Analyse zufolge enthalten 100 Th. Euphorbium: Wasser 5,0: Wachs 19,0; holzigen Stoff 13,5; äpfelsauren Kalk 20,5, äpfelsaures Kali 2,0; Harz 37,0; Verlust 3,0.

Später hatte John (Chem. Schriften II. S. 19) in dem frischen Safte der *Euphorbia Cyparissias* (Hayne II. 22.) eine caoutchoucartige Substanz aufgefunden, dieses veranlasste Hrn. Mühlmann (Berl. Jahrb. 1818. S. 141), diesem Bestandtheile auch in dem Euphorbium nachzuspüren, und er fand ihn wirklich. Nach seiner Analyse bestehen 500 Th. des ausgesuchten Euphorbiums aus: gelblichem

Digitized by Google

scharfen Harze 270; Wachs 70; Caoutchouc 16; äpfelsaurem Kalke 96; äpfels. Kali 10; holzigem Rückstande 30; Verlust 6. S. = 500.

Eine noch ausführlichere Analyse verdanken wir Hrn. BRANDES (BUCHN. Repert. VI. S. 145). Bei der Behandlung mit Alkohol in der Digestionswärme zerging, schon ehe sie angewandt wurde, ein grosser Theil des Euphorbiums zu äusserst feinen zusammenhängenden weisslichen Flocken, und nach der Digestion hatte sich über dem körnigen Bodensatze ein feinerer mehr flockiger abgelagert, der auf einem Filter besonders gesammelt wurde. Diese Ausscheidung von Flocken zeigte sich beim wiederholten Ausziehen mit absolutem Alkohol auch dann noch, als dieser sich nicht mehr färbte. Bei der Vereinigung der concentrirten und der weniger gefärbten Tincturen, um sie gemeinschaftlich der Destillation zu unterwerfen, fand eine Trübung statt, die beim Kochen der Flüssigkeit sich anfänglich in Flocken auflöste und zuletzt verschwand, woraus man schon mit ziemlicher Sicherheit auf einen Wachsgehalt schliessen konnte. Dieser wurde aus dem Rückstande der Destillation durch kochenden Alkohol gewonnen und auf seinen Gehalt an Cerin und Myricin geprüft. Die gleich im Anfange aus dem Euphorbium ausgeschiedenen Flocken waren nicht, wie zu vermuthen stand, Wachs, sondern ein Gemisch von äpfelsaurem Kalke mit einem geringen Antheile von schwefelsaurem Kalke und Caoutchouc. Die dem in Weingeist aufgelösten Harze beigemischten Substanzen wurden durch Wasser geschieden und durch Versuche geprüft.

Der Rückstand des Euphorbiums von der Ausziehung durch Alkohol wurde nun noch mit Wasser und dann mit Aether ausgezogen.

Als Resultat dieser Analyse ergaben sich in 500 Gran auserlesenen Euphorbiums folgende Bestandtheile: Euphorbiumharz 218⅞; Cerin 68½; Myricin 6⅛; Caoutchouc 24⅛; Phyteumakolla (thierisch-vegetabilische Materie) 4; Aepfelsäure mit äpfels. Kali, äpfels. Kalk und problematischen Spuren von äpfelsaurer Bittererde, 16; Aepfelsäure mit äpfels. Kali, äpfels. Kalk und Spuren von benzoës. Kali, 8½; äpfels. Kalk, mit Spuren von schwefels. Kalk, 68⅗; äpfels. Kalk 25½; schwefels. Kalk ½; schwefels. Kali 2¼; phosphors. Kalk ¾ (= 122 Gran Salze); Wasser 27; holziger Rückstand 28. S. = 495⅘.

Von diesen Bestandtheilen ist nun das Euphorbiumharz der vorzüglich charakteristische, welchem das Euphorbium seine ganze Wirksamkeit verdankt. In seinem reinen Zustande zeigte es sich dunkel röthlichbraun, in dünnem Ueberzuge bräunlichgelb, durchsichtig, hatte einen etwas süsslichen Geruch, der Geschmack war anfangs nicht bemerklich ausgezeichnet, hernach aber stechend, die Speicheldrüsen reizend und ausserordentlich brennend. Die Consistenz des Harzes war trocken, spröde, doch leicht mit dem Nagel Eindrücke aufnehmend; über der Lichtflamme schmolz es, und verkohlte sich dabei unter Ausstossung eines angenehmen Benzoëgeruchs ohne beträchtliches Aufblähen; in Aether, Alkohol, Terpenthinöl löste es sich sehr leicht, weniger leicht in Mandelöl auf; Aetzkaliflüssigkeit wirkte nur schwach darauf und löste es nur zum Theil auf; concentrirte Schwefelsäure löste es schon in der Kälte auf, Salpetersäure verwandelte es in gelben Bitterstoff, wobei sich etwas Kleesäure und Milchzuckersäure zugleich gebildet hatte. 40 Gran gaben nur ¾ Gran Asche, die aus kohlens., salzs. und schwefels. Kali, phosphors. Kalk und kohlens. Kalk nebst Eisenoxyd bestand.

BUCHNER und HERBERGER (BUCHN. Repert. XXXVII. S. 203) haben aus dem Euphorbium eine Substanz ausgeschieden und Euphorbiin genannt, die jedoch harziger Natur ist.

Das Euphorbium, obgleich es in ältern Zeiten auch innerlich zu 1—10 Gran

Digitized by Google

gegeben wurde, wo es als das heftigste drastische Purgirmittel wirkt, wird jetzt nur noch äusserlich gebraucht, als Pulver, häufiger als Tinctur.

Von *Euphorbia Lathyris* (Pl. med. 137.) waren sonst die Samen officinell, unter dem Namen Springkörner, Purgirkörner (*Semen Cataputiae minoris*); der Geschmack derselben ist anfangs mild und süsslich, wird aber hinterher sehr scharf und beissend. Auch bei dieser Pflanze enthalten alle Theile im frischen Zustande einen sehr scharfen ätzenden Milchsaft.

Extracta. *Extracte.*

Extracte sind im Allgemeinen die bis zur Consistenz eines steifen Honigs abgedampften Auszüge aus den Heilstoffen, deren wirksame Bestandtheile im concentrirten und leicht auflösbaren Zustande aufbewahrt werden sollen. Extracte sollen die wirksamen Bestandtheile der Heilmittel aus dem organischen Reiche in dem kleinsten Volumen enthalten, die Zubereitung der Extracte muss also auf eine solche Weise geschehen, dass sie wirklich dem Zwecke entsprechen, dass sie die wirksamen Theile der Stoffe auch möglichst unverändert enthalten. Es leuchtet also ein, dass die Extracte zu den wichtigsten pharmaceutischen Zubereitungen gehören, welche mit vollem Rechte die Aufmerksamkeit verdienen, die ihnen besonders in neuerer Zeit zu Theil geworden ist.

Um wirksame Extracte zu bereiten, haben wir, vorausgesetzt, dass die der Extractbereitung zu unterwerfenden Stoffe selbst von der gehörigen Güte sind, folgende zwei Hauptbedingungen zu erfüllen:

A) Dass die Ausziehung der Stoffe auf eine zweckmässige Weise geschehe, dass demnach der gewonnene Auszug die wirksamen Bestandtheile der Stoffe wirklich, aber auch in einem möglichst unveränderten Zustande enthalte, und dass er eine solche Beschaffenheit habe, welche der Erfüllung der zweiten Bedingung nicht hinderlich ist.

B) Dass die Verdunstung der Auszüge auf eine solche Weise geschehe, dass die in dem gewonnenen Auszuge enthaltenen wirksamen Bestandtheile der Heilstoffe weder mit verflüchtigt werden, noch eine wesentliche chemische Veränderung erleiden.

A) Die Ausziehung der Stoffe muss auf eine zweckmässige Weise geschehen, damit der gewonnene Auszug die wirksamen Bestandtheile wirklich, aber auch in einem möglichst unveränderten Zustande enthalte, und dass er eine solche Beschaffenheit besitze, welche der Verdunstung nicht hinderlich ist.

Zur Erfüllung dieser Bedingung müssen wir

1) ein für den Heilstoff, aus welchem ein Extract bereitet werden soll, passendes Auflösungsmittel wählen. Die medicinischen Extracte werden fast nur aus vegetabilischen Heilmitteln bereitet, und für diese ist das allgemeine Auflösungsmittel, das Wasser, auch im Allgemeinen das passendste Ausziehungsmittel. Die chemische Analyse hat jedoch gelehrt, dass verschiedene Bestandtheile der Vegetabilien, die zu den sehr wirksamen gehören, entweder gar nicht, oder nur sehr wenig in Wasser, dagegen sehr leicht in Weingeist auflöslich sind: wir werden also in denjenigen Fällen, wo aus vegetabilischen Heilmitteln, die solche in Wasser unlösliche, in Weingeist aber auflösliche wirksame Bestandtheile enthalten, Extracte bereitet werden sollen, auch den Weingeist als Ausziehungsmittel anwenden müssen. Es sind aber auch keinesweges alle in Wasser auflöslichen Bestandtheile der Vegetabilien zu den arzneilich wirksamen zu zählen, sondern in sehr vielen Fällen nur die in Wasser und Weingeist zugleich lös-

Digitized by Google

lichen, daher es denn sehr oft zweckmässig ist, die unwirksamen nur in Wasser löslichen Bestandtheile durch zugemischten Weingeist abzuscheiden. Das *Extractum Ferri pomatum*, wo Eisen nicht ausgezogen, sondern durch die Aepfelsäure des Aepfelsaftes aufgelöst wird, gehört eigentlich nicht hierher.

2) Müssen wir die Auflösungsmittel auf eine dem Zwecke entsprechende Weise einwirken lassen. Die besonders in früherer Zeit am häufigsten gebräuchliche Weise war das Kochen, wodurch man dem Pflanzenstoffe die extractiven Theile aufs Vollständigste zu entziehen glaubte, im Allgemeinen auch die reichlichste Ausbeute erhielt. Die Auskochungen, mit grossen Mengen Wasser angestellt, wurden mehrmals wiederholt, so dass die Masse der zu verdampfenden Flüssigkeit sehr gross wurde. Spätere Erfahrungen haben jedoch gezeigt, dass das Kochen der Vegetabilien, um denselben die auszugsfähigen Theile zu entziehen, nicht nur unnütz, sondern auch nachtheilig sei, dass, wenn auch die Ausbeute bei einigen durch Kochen etwas ergiebiger sich zeigte, doch die Wirksamkeit der dargestellten Extracte beeinträchtigt war. Dass aber auch selbst die Ausbeute an Extract beim Kochen der Vegetabilien häufiger geringer ausfalle, als bei Anwendung niedrigerer Temperaturgrade, erhellt aus den von GUIBOURT (Berl. Jahrb. XXV. 2. 1824. S. 84) erzählten Versuchen. Aus einem Pfunde der gelben Enzianwurzel wurden an Extract erhalten: *a*) durch ein viertelstündiges Kochen 4 Unzen 6 Drachmen 2 Scrupel; *b*) durch zwölfstündige Infusion 5 Unzen 1 Dr. 1 Scr.; *c*) durch zwölfstündige Maceration 5 Unzen 2 Dr. 2 Scr. Das durch Infusion und vorzüglich das durch Maceration bereitete Extract war durchsichtiger, gleichförmiger, bitterer, und weit mehr mit dem eigenthümlichen Geruche der Wurzel begabt, als das durch Abkochung erhaltene. 1 Pfund Rhabarber gab durch Abkochung 5 Unzen Extract, durch Infusion 5 Unzen 6 Drachmen. Ausser der grösseren Menge war das letztere auch noch schöner, löslicher in Wasser, und gewiss auch wirksamer. Bei den harten, holzigen Stoffen ist zwar im Allgemeinen das Kochen anzuwenden, doch führt auch hier GUIBOURT an, dass bisweilen die reichlichere Ausbeute nur scheinbar sei. 1 Pfund Ratanhiawurzel lieferte

	durch Abkochung	durch Infusion
lösliches Extract	13 Qu. 8 Gr.	18 Qu. 15 Gr.
unlösliche Materie	18 — 14 —	9 — 60 —
Extract im Ganzen	3 U. 7 Qu. 22 Gr.	3 U. 4 Qu. 3 Gr.

Dieser Erfolg erklärt sich nach GUIBOURT dadurch, dass die Ratanhiawurzel, ausser andern unauflöslichen Bestandtheilen, holzige Theile und Amylon, und unter andern auflöslichen Bestandtheilen, Gummi und eine freie Säure enthält, deren gleichzeitige Wirkung die Auflösung des färbenden und adstringirenden Princips im Wasser bestimmt. Behandelt man die Wurzel durch Aufguss, so erfährt der holzige Theil keine Aenderung; auch das Amylon löst sich noch nicht auf. Blos der eingetrocknete Saft der Wurzel wird flüssig und löst sich auf. Lässt man aber die Wurzel in Wasser sieden, so löst sich das Amylum auf, und verbindet sich mit dem adstringirenden Stoffe. Die Verbindung, welche daraus entsteht, ist im siedenden Wasser auflöslich, nach dem Erkalten aber unauflöslich. Die Menge des Extracts wird also zwar vermehrt sein, in der That aber vermindert erscheinen, wenn man die unauflöslichen, auf den Organismus nicht einwirkenden Theile absondert.

Dergleichen Erfahrungen, von mehreren Chemikern gemacht, haben das Kochen bei Bereitung der Extracte nach und nach ganz ausser Gebrauch gebracht, und der von GIESE (SCHERER'S Nordische Annalen I. S. 468) empfohlenen Bereitungsweise eine allgemeine Anwendung verschafft. Diese Bereitungsweise

Digitized by Google

besteht wesentlich darin, dass die zerschnittenen Vegetabilien nur mit so viel heissem Wasser angebrüht werden, als nöthig ist, um einen dicken Brei zu machen, den man 12 bis 24 Stunden hindurch stehen lässt, und dann gut auspresst. Diese Methode beruht auf dem Erfahrungssatze, dass ein Lösungsmittel in einer gewissen kleineren Proportion eine grössere Wirksamkeit zeigt als in grösserer Menge angewandt. Der eine Bestandtheil solcher Pflanzenstoffe kann nämlich dem andern als Aneignungsmittel dienen, um seine Auflösung in Wasser zu vermitteln; diese aneignende Verwandschaft ist aber kräftiger, wenn jener Bestandtheil in einer geringeren Menge Wasser verbreitet ist, als wenn er sich in zu vielem Wasser aufgelöst befindet, daher kann eine geringere Menge Wasser eine vollständigere Ausziehung bewirken als eine grössere. Diese Methode gewährt zugleich den Vortheil, dass das Quantum der abzudampfenden Flüssigkeit im Verhältnisse gegen die sonstigen vielen Abkochungen nur gering ist, dass nicht allein an Brennmaterial gespart, sondern auch die lange Einwirkung der Hitze und der Luft auf die Auszüge vermindert wird, wodurch die Extracte nur an Güte gewinnen können, da es bekannt genug ist, wie manche Stoffe durch anhaltende Hitze verflüchtigt, wie manche (durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in der Wärme) chemisch verändert und unauflöslich gemacht werden.

Es stehen uns aber noch andere Mittel zu Gebote, die Auflösungskraft des Menstruums zu befördern, und zwar durch Druck, der durch eine Wasser- oder Quecksilbersäule, oder auch durch die Luft ausgeübt werden kann. Auf dem Drucke einer hohen Wassersäule beruht die sogenannte Real'sche Presse, von dem Grafen Real angegeben (Schw. J. XVI. 1816. S. 339; Trommsd. J. XXV. 2. S. 47). Sie besteht in einem Cylinder von Zinn, Porzellan oder auch Glas mit Messingfassung, auf welchen eine Röhre von wenigstens 12 Fuss in senkrechter Höhe aufgeschraubt wird, die entweder durch Nachgiessen oder dadurch stets mit Wasser angefüllt erhalten wird, dass man den obern Theil der Röhre heberförmig umgebogen in ein mit Wasser angefülltes Gefäss ausmünden lässt, so dass auf diese Weise das aus der Röhre unten abfliessende Wasser durch den Druck der Luft stets aus dem Wasserbehälter ersetzt wird. Die auszuziehende Substanz muss fein pulverisirt sein; sie wird mit der gehörigen Menge des Lösungsmittels, Wasser oder Weingeist, zur breiartigen Masse angerührt und in den Cylinder eingestampft. Auf dem mit einer Oeffnung, zum Abfliessen des Auszuges dienend, versehenen Boden des Cylinders befindet sich eine siebförmige Platte von Zinn oder Silber, auf welche noch eine Scheibe wollenes Tuch oder graues Löschpapier gelegt wird; mit einer gleichen Vorrichtung wird der obere Theil der auszuziehenden Substanz bedeckt. Das Lösungsmittel wird durch den Druck der Wassersäule mit grosser Kraft durch die auszuziehende Substanz durchgedrängt, und tröpfelt, mit den auflöslichen Theilen derselben beladen, unten ab, so dass die zuerst abtröpfelnde Flüssigkeit beinahe die Consistenz eines Saftes hat und ausnehmend kräftig ist (Trommsd. N. J. I. 1. 1817. S. 24). Dadurch, dass man die zuletzt abtröpfelnde Flüssigkeit allein abdampft, und erst später die kräftigeren Auszüge zusetzt, können vorzüglich wirksame Extracte dargestellt werden. Der Einführung dieser Extractionsprozesse (über die Theorie derselben vergl. Berl. Jahrb. XVIII. 1817. S. 260), die bei Frostkälte nicht gebraucht werden kann, stehen manche Hindernisse im Wege, namentlich die Schwierigkeit, so hohe Röhren anzubringen, und diese bei dem starken Drucke wasserdicht zu halten, ferner die grosse Langsamkeit, mit welcher die Flüssigkeit durchgepresst wird. Döbereiner schlug eine Einrichtung vor, bei welcher das Quecksilber den Druck ausübte, wo also bei 13 Mal geringerer Höhe der Röhre ein ebenso starker Druck hervorgebracht wird; doch steht auch dieser Einrichtung manche Schwierigkeit entgegen, namentlich dass die Glasröhrchen

Digitized by Google

sehr stark sein müssen, um den Druck der Quecksilbersäule, welche auf die in einer gebogenen Röhre befindliche Wassersäule drückt, auszuhalten.

Einer besondern Erwähnung verdient noch die sogenannte Luftpresse, deren Einrichtung Dr. Romershausen zuerst angegeben hatte (Schw. N. J. IV. 1. S. 466; Buchn. Repert. XIII. S. 378). Diese Presse beruht darauf, dass der Druck der atmosphärischen Luft, den dieselbe auf die ganze Oberfläche der Erde und auf alle darauf befindlichen Körper ausübt, der aber in allen gewöhnlichen Fällen durch den Gegendruck derselben Luft aufgehoben wird, als mechanisch pressende Kraft wirkt, sobald der Gegendruck der Luft aufgehoben wird, und es wird, je nachdem dieses mehr oder weniger erreicht wird, auch der Druck der Luftsäule mehr oder weniger kräftig wirken können. Die Romershausen'sche Luftpresse besteht aus zwei neben einander auf dem Brette befestigten Cylindern von Zinn, verzinntem Eisenbleche u. s. w., die in der Mitte der Höhe durch eine mit einem Hahne versehene Communicationsröhre in Verbindung stehen. Oberhalb dieser Communicationsröhre sind beide Cylinder abgetheilt, der eine derselben ist mit einer bis auf den Boden des Cylinders reichenden Saugpumpe versehen, vermittelst welcher das in die untere Abtheilung gelassene Wasser in die obere Abtheilung hinaufgepumpt wird, wodurch jetzt die untere Abtheilung des Cylinders luftleer gemacht wird. Der andere Cylinder enthält in der Mitte einen Ring, bestimmt, eine ähnliche, wie bei der Real'schen Wasserpresse, siebartig durchlöcherte Platte von Zinn nebst Tuchscheibe oder Scheibe von vielfachem Fliesspapiere zu tragen, auf welche hier wie dort die auszuziehenden, mit dem Lösungsmittel zur steifen breiartigen Masse angerührten Substanzen fest eingestampft werden, auf die nun noch ein Theil des Lösungsmittels gegossen wird, so dass der untere Theil dieses Cylinders gleichfalls von der äussern Luft abgeschlossen ist. Wird nun der Hahn in der Communicationsröhre geöffnet, so strömt die in dem untern Theile dieses Cylinders abgeschlossene Luft mit einem zischenden Geräusche in den luftleeren untern Raum des zweiten Cylinders, sie wird dadurch sogleich um die Hälfte verdünnt, und die auf der Flüssigkeit, welche die zu extrahirende Substanz bedeckt, ruhende Luftsäule presst diese mit Kraft hinein, und mit den auflöslichen Theilen derselben reich beladen hindurch, wenn das Evacuiren in dem zweiten Cylinder weiter fortgesetzt wird. Nach beendigter Arbeit wird der gewonnene Auszug mittelst eines am Boden angebrachten Krahnes abgelassen. Da indessen die Apparate nie so völlig luftdicht gemacht werden können, dass sie im luftleeren Zustande dem Drucke der äussern Luft so vollständig widerstehen könnten, dass nicht Luft eindringen sollte, so wird der Endzweck auch nie vollständig erreicht werden.

Diese Einrichtung hat man später dahin abzuändern gesucht, dass man durch den untern Raum des Cylinders heisse Wasser- oder Weingeistdämpfe streichen lässt, durch welche die in demselben enthaltene atmosphärische Luft ausgetrieben wird, so dass, wenn man die darin befindlichen Dämpfe durch Abkühlung zur Verdichtung bringt, ein gleichfalls sehr luftverdünnter Raum entsteht, so dass auch hier die äussere Luftsäule als mechanische Kraft wirken kann. Diesen Zweck hat man ferner dadurch zu erreichen gesucht, dass man, ohne einen luftverdünnten Raum zu erzeugen, den Cylinder mit einer Luftcompressionspumpe in Verbindung setzt, so dass nun die comprimirte Luft den Widerstand der Luft im gewöhnlichen Zustande überwindet und die Flüssigkeit durchgepresst wird. Dergleichen Vorrichtungen haben angegeben: Schrader (Berl. Jahrb. XX. S. 397), Emmke (Schw. N. J. I. S. 90) und Wurzer (Trommsd. N. J. III. 1. S. 3).

Alle diese Vorrichtungen bieten bei der Ausführung im Grossen so manche Schwierigkeiten dar, dass, so empfehlenswerth sie auch bei manchen Arbeiten

Digitized by Google

im Kleinen, zur Bereitung mancher Tincturen u. s. w. wirklich sind, dieselben doch zur Bereitung der Extracte wohl nur selten Anwendung finden werden, um so mehr, als die zuerst angegebene, von GIESE empfohlene Verfahrungsweise keiner besonderen Vorrichtungen bedarf, und durch Auspressen der erweichten Substanzen mittelst der in jedem Laboratorio befindlichen gewöhnlichen Pressen beinahe eben so gesättigte Auszüge erhalten und den Substanzen die extractiven Theile entzogen werden. Zu bemerken ist noch, dass die Anwendung der Real'schen, der Romershausen'schen u. s. w. Presse bei der Bereitung derjenigen Extracte, die durch kalten Aufguss angefertigt werden sollen, nicht stattfinden darf, weil die durch diese Pressen gewonnenen Auszüge wenigstens eben so viel auflösliche Stoffe aus den Substanzen aufgenommen haben, als die durch heissen Aufguss auf die gewöhnliche Weise bereiteten.

Noch ein anderes Verfahren zur Bereitung der Extracte ist die sogenannte Verdrängungsmethode (Pharm. Centrbl. 1833. S. 522 u. 735, 1835, S. 225 und 1836. S. 806), welche darin besteht, dass die gröblich gepulverte vegetabilische Substanz mit dem flüssigen Auflösungsmittel, sei dieses Wasser oder Weingeist, durchfeuchtet, und in einem Trichter, der am besten etwas hoch und cylindrisch ist, damit übergossen wird. Die unten abtröpfelnde Flüssigkeit ist am Anfange ganz mit den auflöslichen Theilen beladen, dicklich, und giebt, da sie nur einem kurzen Abdampfungsprozesse ausgesetzt werden darf, ein fast ganz wieder lösliches, also auch sehr wirksames Extract. Die Resultate dieser Methode werden als sehr günstig beschrieben, doch sind sie nach meinen Erfahrungen im Allgemeinen nicht günstiger, als die der Giese'schen Methode, indem zur vollständigen Ausziehung mehr Flüssigkeit erforderlich ist, als nach GIESE.

3) Die gewonnenen Auszüge müssen durch Sedimentiren, Decantiren und Coliren oder auch durch Zumischung von Weingeist von allen beigemengten unwirksamen Theilen befreit werden, damit die klaren Flüssigkeiten leicht verdampfen und die fertigen Extracte beim Wiederauflösen in Wasser möglichst vollständige Auflösungen geben. Werden nämlich die Auszüge, ohne dieselben vom Eiweissstoffe, dem Satzmehle u. s. w. zu befreien, eingedickt über freiem Feuer, so legen sich diese Stoffe an die Wandungen des Kessels an, hindern das freie Einströmen des Wärmestoffs, das Abrauchen geht langsamer vor sich, und man ist der Gefahr ausgesetzt, das Extract anzubrennen. Die Entfernung dieser Stoffe kann um so unbedenklicher bewirkt werden, je weniger dieselben zu denjenigen gerechnet werden können, welche als die wirksamen Bestandtheile der Vegetabilien anzusehen sind.

4) Die Ausziehung muss in passenden Gefässen geschehen.

Nach der von unserer jetzigen Pharmakopöe vorgeschriebenen Bereitungsweise der Extracte kann die Ausziehung der Vegetabilien meistens in Gefässen von Glas, Porzellan oder Steingut geschehen. Von metallenen Gefässen sind nur die von reinem Zinn verfertigten anzuwenden und kupferne durchaus zu vermeiden, damit die Extracte nicht kupferhaltig werden, was um so mehr zu besorgen ist, als nach VAUQUELIN sich in allen Pflanzensäften essigsaures Kali findet, welches durch das Kupfer zum Theil zerlegt wird. Eben so wenig kann man sich eiserner Kessel bedienen, durch welche die Extracte eisenhaltig und schwarz werden. Bei denjenigen Extracten, bei welchen Weingeist allein oder mit Wasser zugleich als Ausziehungsmittel angewendet werden soll, und wo die Bereitung dieser Extracte in grösserer Menge die Anwendung von Glasgeräthen nicht gestattet, wendet man ein zinnernes Gefäss an, das in die Destillirblase hineinpasst, in welcher man das umgebende Wasser bis auf die vorgeschriebene Temperatur erwärmen kann.

Digitized by Google

B) Die Verdunstung der Auszüge muss auf eine solche Weise geschehen, dass die in dem gewonnenen Auszuge enthaltenen wirksamen Bestandtheile der Heilstoffe weder mit verflüchtigt werden, noch eine wesentliche chemische Veränderung erleiden.

Wenn die Auszüge noch ziemlich verdünnt sind, so können sie anfangs im offenen Feuer verdampft werden, und die Verdampfung muss ohne Unterbrechung fortgesetzt werden; sobald die Auszüge aber eine stärkere Consistenz erlangt haben, müssen sie im Wasserbade bis zur gehörigen Extractconsistenz gebracht werden. Fleissiges Rühren befördert hierbei immer, durch Vermehrung und Erneuerung der Berührungspunkte mit der Luft, das Verdampfen. Niemals sind aber hierbei andere metallene, als zinnerne Gefässe zu gebrauchen. Wenn der Auszug eine dickliche Consistenz anzunehmen anfängt, so steigt der Siedepunkt desselben über den Siedepunkt des Wassers, und zwar um so höher, je stärker die Consistenz der Flüssigkeit wird. Wenn also der Auszug flüchtige Stoffe enthält, von denen ein grosser Theil selbst bei dem Siedepunkte des Wassers den übrigen Bestandtheilen beigemischt bleiben würde, so werden diese doch durch den höheren Temperaturgrad, welchen die consistentere Flüssigkeit annimmt, verjagt und das Extract wird seiner bisweilen vorzüglich wirksamen Bestandtheile beraubt werden. Aber auch die andern Bestandtheile des Extracts werden durch höhere Wärmegrade mehr oder weniger eine chemische Veränderung erleiden, da sie, wie bekannt genug ist, durch grosse Hitze ganz und gar zerstört werden; sie erleiden gleichsam eine beginnende Verkohlung und die Extracte nehmen dann statt der dunkelbraunen eine schwarze Farbe, statt des eigenthümlichen Pflanzengeruchs einen brenzlichen Geruch und Geschmack an, und sind dann als völlig unwirksam und verwerflich zu betrachten, wobei man noch das Zerschmelzen des zinnernen Kessels und den Verlust des Extracts zu besorgen hat. Bei aller möglichen Vorsicht wird man bei dem Verdampfen über offenem Feuer bis zur Extractconsistenz nicht einen höheren Temperaturgrad vermeiden können, daher muss man sich des Wasserbades bedienen und sich dadurch die Ueberzeugung verschaffen, wirksame, dem Zwecke entsprechende Extracte zu haben.

Dass man sich mit Vortheil der heissen Wasserdämpfe in besonders getroffenen Vorrichtungen zu Extractbereitungen bedienen kann, ist bei den destillirten Wässern angegeben worden (vergl. auch Geiger's Magaz. X. S. 223 und Brandes' Archiv Nr. 42. S. 242). Wo aber auch nicht ein solcher grosser Apparat zu Gebote steht, kann doch ein gut eingerichtetes Laboratorium eines besondern Wasserbades nicht entbehren, in welchem die mit einem überfallenden Rande versehenen zinnernen Kessel durch gut anschliessende Oeffnungen in das siedende Wasser hineinreichen, wodurch sehr an Brennmaterial gespart wird, indem nicht so viel Hitze zur Erzeugung der Wasserdämpfe unnütz verbraucht wird. Sollte auch diese Vorrichtung fehlen, so wird die Destillirblase, auf deren Oeffnung man den Abdampfkessel setzt, jeder kupferne mit Wasser gefüllte Kessel, in welchen man den zinnernen Abdampfkessel, auf einem Strohkranze ruhend, hineinsetzt, die Stelle des Wasserbades vertreten können. Da hierbei die in dem zinnernen Abdampfkessel enthaltene Flüssigkeit nicht einmal den vollen Temperaturgrad des siedenden Wassers annehmen, viel weniger über diesen hinausgehen kann, so ist man jeder Besorgniss in dieser Hinsicht überhoben.

Die Verdampfung der Flüssigkeit wird sehr befördert und beschleunigt, wenn der Druck der atmosphärischen Luft, welcher auf der verdampfenden Flüssigkeit ruht und Entstehung und Verflüchtigung der Dämpfe erschwert, zum Theil wenigstens aufgehoben wird, und man macht hiervon bekanntlich in den

Digitized by Google

Zuckersiedereien technische Anwendung. Die Benutzung der in diesen angewendeten Vorrichtungen, oder ähnlicher, wie sie JOHN BARRY (TROMMSD. N. J. IV. 1. 1820. 225) und MARTENSTEIN (GEIGER's Magaz. XXIII. 29) beschrieben haben, bei Bereitung der pharmaceutischen Extracte würde diese noch besonders vor der nachtheiligen Einwirkung des Sauerstoffs der Luft in der Wärme bewahren und Extracte von vorzüglicher Güte liefern, indessen sind solche Vorrichtungen im Kleinen zu kostspielig und daher nicht praktisch.

Die Consistenz, zu welcher die Extracte abgedampft werden, ist zum Theil verschieden; die meisten zur steifen Honigdicke oder zu der des Terpenthins. Da sie aber in der Wärme flüssiger sind, so muss man kleine Proben auf kaltes Metall tröpfeln und erkalten lassen. Einige Extracte werden zur Consistenz einer Pillenmasse, noch andere zur pulverförmigen Trockne abgedampft. Die sogenannten *Mellagines*, von der Consistenz eines etwas dicken Syrups, sind dem Verderben unterworfen und können daher auch nur in kleinen Quantitäten im Frühlinge und Herbste zu dem jedesmaligen Verbrauche ausreichend bereitet werden. Die fertigen Extracte müssen in porzellanenen oder steinzeugenen Kruken, nicht in metallenen Gefässen aufbewahrt, und die Kruken müssen nicht eher zugebunden werden, als bis das frisch bereitete Extract völlig erkaltet ist. Auch bei der ferneren Aufbewahrung müssen die Extracte von Zeit zu Zeit nachgesehen werden, dass sie nicht etwa beschlagen und sich mit Schimmel überziehen. Ein kühler, aber trockner Ort passt am besten zur Aufbewahrung derselben.

Ist nun das Extract von der gehörigen Güte, so muss es auch nicht entfernt brenzlich riechen oder schmecken, sondern den Geruch und vorzüglich den Geschmack der Pflanze, aus welcher es dargestellt worden, in hohem Grade besitzen, es muss die ihm zukommende Farbe, nicht aber eine dunkle, schwarze haben, und beim Auflösen in Wasser eine klare oder nur wenig getrübte Auflösung geben, noch weniger darf es schädliche metallische Beimischungen enthalten. Auf Kupfergehalt prüft man dadurch, dass man das Extract in Wasser auflöst, ein wenig Essig hinzusetzt und eine blanke Messerklinge hineinstellt, an welche sich das Kupfer im metallischen Zustande anlegen wird; oder etwa 1 Unze des verdächtigen Extracts wird in einem Silbertiegel eingeäschert, von der rückständigen Asche aber ein Theil mit etwas verdünnter Salpetersäure, der andere Theil mit Aetzammoniak digerirt. Das letztere wird von dem Kupferoxyde blau gefärbt; die salpetersaure Auflösung aber erzeugt mit aufgelöstem Cyaneisenkalium eine rothbraune Färbung, und ein hineingestellter blanker Eisenstab wird verkupfert. Auf Eisengehalt prüft man die Extracte dadurch, dass man eine sehr verdünnte Auflösung davon mit Galläpfeltinctur versetzt, wodurch schwarzblaues gallussaures Eisenoxyd erzeugt wird.

Ueber die Ausbeute an Extract vergl. SCHLICKUM im pharm. Centralbl. 1837. 674 und BARTEL's tabellarische Uebersicht. 1838.

Extractum Absinthii. *Wermuthextract.*

Nimm: *Spitzen von Wermuthkraut vier Pfund.*

Auf die klein zerschnittenen und in ein passendes Gefäss geschütteten giesse

Kochendes *gemeines Wasser so viel*, dass die Mischung einem Breie gleicht.

Stelle es vier und zwanzig Stunden hindurch bei Seite, unter öfterem Umrühren, und sondere dann durch Auspressen die Flüssigkeit ab. Auf den Rückstand giesse zum zweiten Male eine geringere Quan-

Digitized by Google

tität als vorher *kochenden gemeinen Wassers* auf, verwandle ihn dadurch wie oben in einen Brei und presse ihn auch noch zwölf Stunden auf ähnliche Weise aus. Die erhaltenen Flüssigkeiten werden durch Klarabgiessen und Coliren gereinigt und bei gelinder Wärme unter Vermeidung des Aufkochens und unter fortwährendem Umrühren bis auf *zwölf Pfund* abgedampft. Dann werden sie einige Zeit hindurch bei Seite gestellt, klar abgegossen und im Dampfbade von Neuem bei einer 65—75° C. (= 52—60° R.) nicht übersteigenden Hitze abgedampft, bis die zurückbleibende Masse nicht ausgegossen, mit einem Spatel jedoch in Fäden ausgezogen werden kann.

Es sei von braunschwarzer Farbe, von in Wasser brauner klarer Auflösung.

Extractum Aconiti. *Eisenhütleinextract.*

Nimm: Frisches *Eisenhütleinkraut zehn Pfund.*

Zerschnitten werde es in einem steinernen Mörser zerstossen und stark ausgepresst, welche Operation mit Hinzufügung von *einem* oder *anderthalb Pfunden gemeinen Wassers* wiederholt wird. Die gemischten und colirten Flüssigkeiten werden im Dampfbade bei einer Temperatur von 50—60° C. (= 40—48° R.) unter beständigem Umrühren bis auf *zwei Pfund* abgedampft. Das Zurückgebliebene mische mit

zwei Pfunden höchstrectificirten Weingeistes,

und lasse es unter bisweiligem Umrühren vier und zwanzig Stunden hindurch stehen.

Dann schütte die Mischung auf ein leinenes Filtrum, sondere die Flüssigkeit ab, presse den Rückstand stark aus, mische diesen mit

einem halben Pfunde rectificirten Weingeistes

und presse ihn von Neuem aus.

Die Flüssigkeiten werden gemischt, filtrirt und im Dampfbade bei einer Temperatur von 50—60° C. unter fortwährendem Umrühren zur Consistenz eines dickeren Extracts abgedampft.

Bewahre es vorsichtig auf.

Es sei von dunkelbrauner Farbe und von in Wasser trüber Auflösung.

Bei der Bereitung des Eisenhütleinextracts, wie bei allen narkotischen Extracten, ist es von besonderer Wichtigkeit, alle die Heilkräfte der Pflanzen bedingenden, sowohl in Wasser als in Weingeist löslichen Bestandtheile hineinzubringen, diese aber auch möglichst unverändert in denselben zu erhalten, die unwirksamen aber daraus entfernt zu halten. Zu den letzteren gehören nun vorzüglich Eiweiss, Gummi, Stärke, welche in allen ausgepressten Pflanzensäften vorkommen, aber ungelöst zurückbleiben, wenn die bis zur dicklichen Consistenz abgedampften Pflanzensäfte mit höchstrectificirtem Weingeiste vermischt werden, welcher Extractivstoff, Salze von Pflanzenbasen, neben den harzigen Bestandtheilen auflöst. Durch nochmaliges Ausziehen des ungelöst gebliebenen

Digitized by Google

Rückstandes mit gewöhnlichem rectificirten Weingeiste wird derselbe an den wirksamen Bestandtheilen erschöpft. Damit nun die in den Auszügen enthaltenen wirksamen Bestandtheile möglichst unverändert erhalten bleiben und nicht durch Hitze theilweise zersetzt werden, dürfen die spirituösen Auszüge nicht der Destillation unterworfen werden, um den Weingeist nicht verloren gehen zu lassen, sondern sie müssen im Dampfbade abgedampft werden, und zwar, wie die Pharmakopöe ausdrücklich vorschreibt, nur bei einer Temperatur von 50—60° C. = 40—48° R. Die Abdampfung darf aber nicht unterbrochen und muss durch Umrühren befördert werden, damit das flüssige Extract nicht zu lange in der Wärme der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt bleibe, aus welcher Sauerstoff absorbirt wird, der Umbildungen der Stoffe hervorbringt. Dass die auf diese Weise bereiteten narkotischen Extracte mit Wasser eine trübe Auflösung geben, hängt von den harzigen Bestandtheilen ab, welche der Weingeist bei der Bereitung der Extracte aufgenommen hatte, die aber, wie bekannt, in Wasser unauflöslich sind.

Extractum Aconiti siccum seu pulveratum. *Trocknes oder gepulvertes Eisenhütleinextract.*

Nimm: *Eisenhütleinextract vier Unzen.*
Mische es genau mit
einer Unze gepulvertem Milchzucker
und stelle es an einen mässig warmen Ort hin, bis die Mischung vollkommen trocken sein wird. Der zerriebenen Masse setze, wenn das Gewicht nicht genau vier Unzen beträgt, *soviel gepulverten Milchzucker* hinzu, dass *vier Unzen* hergestellt werden, welche in einem aufs Beste verschlossenen Gefässe vorsichtig aufbewahrt werden müssen.

Anm. Eine Drachme dieses Pulvers enthält eine Dr. Eisenhütleinextract.

Extractum Aloës. *Aloëextract.*

Nimm: *Aloë ein halbes Pfund.*
In Pulver gebracht giesse auf
Zwei Pfund destillirtes Wasser.

Macerire acht und vierzig Stunden hindurch, unter öfterem Umschütteln, die durch Absetzenlassen gereinigte und colirte Flüssigkeit werde im Dampfbade, bei einer 65—75° C. (= 52—60° R.) nicht übersteigenden Hitze unter emsigem Umrühren bis zur Pillenmasse abgedampft, dann nimm diese heraus, trockne sie bei gelinder Wärme aus, bringe sie in Pulver und bewahre sie in einem gut verschlossenen Gefässe auf.

Es sei ein Pulver von gelbbrauner Farbe, von in Wasser trüber Auflösung.

Die Aloë darf nur mit kaltem Wasser ausgezogen werden, um den wirksamen Aloëstoff oder Aloëtin von den fast unwirksamen harzigen Theilen wenigstens zum grössten Theile zu scheiden. Doch wird etwas davon in Verbindung mit dem Aloëstoffe selbst von dem kalten Wasser aufgenommen, so dass das Extract doch nur eine trübe wässrige Auflösung giebt.

Digitized by Google

*Extractum Aloës Acido sulphurico correctum. *Durch Schwefelsäure verbessertes Aloëextract.*

Nimm: *Aloëextract vier Unzen.*
Löse sie auf in
einer hinreichenden Menge *destillirten Wassers.*
Der Auflösung mische tropfenweise und vorsichtig hinzu:
eine halbe Unze der käuflichen rectificirten Schwefelsäure.
Dann werde es durch Verdampfung zur Consistenz einer Pillenmasse zurückgebracht.

Es sei von schwarzer Farbe, von in Wasser schwarzbrauner trüber Auflösung.

Dergleichen Correctionen des einen Stoffes durch den andern stammen eigentlich noch aus den Zeiten der Alchemie her, die es sich eben zur Aufgabe gestellt hatte, die natürliche Beschaffenheit der Dinge zu verbessern. Mit Recht ist nun ein solches Verfahren längst aufgegeben worden; so lange indessen die Aerzte in ein so verbessertes Extract Vertrauen setzen, muss es von dem Apotheker bereitet werden, wobei nur durch vorsichtiges Zutröpfeln der concentrirten Schwefelsäure zu der Auflösung der zu grossen Erhitzung der Mischung und dem Zerspringen des Glassgefässes vorgebeugt werden muss.

Extractum Belladonnae. *Belladonnaextract.*

Es werde aus den frischen Blättern und blühenden Zweigen von *Belladonna* wie das Eisenhütleinextract bereitet und vorsichtig aufbewahrt.

Es sei von dunkelbrauner Farbe, mit in Wasser brauner trüber Auflösung.

Extractum Belladonnae siccum seu pulveratum. *Trocknes oder gepulvertes Belladonnaextract.*

Es werde aus dem Belladonnaextracte wie das trockne Eisenhütleinextract bereitet und vorsichtig aufbewahrt.

Extractum Cardui benedicti. *Kardobenedictenextract.*

Es werde aus den Kardobenedictenblättern bereitet wie das Wermuthextract.

Es sei von braungrünlicher Farbe, eine braungrünliche Auflösung in Wasser gebend.

Extractum Cascarillae. *Kaskarillextract.*

Nimm: Klein zerstossene *Kaskarillrinde ein Pfund.*
Giesse auf
Kochendes gemeines Wasser vier Pfund.
Lasse es vier und zwanzig Stunden hindurch stehen und presse aus.

Digitized by Google

Auf den Rückstand giesse zum zweiten Male auf

Kochendes gemeines Wasser drei Pfund,

digerire und mache es wie vorher.

Die gemischten, durch Absetzenlassen und Klarabgiessen gereinigten Flüssigkeiten werden bei gelinder Wärme abgedampft, unter Vermeidung des Aufkochens und fortwährendem Umrühren, bis *zwei Pfund* zurückgeblieben sein werden; diese werden dann in einem porzellanenen Gefässe im Dampfbade von 65—75° C. (= 52—60° R.) unter fortwährendem Umrühren zur Dicke des Wermuthextracts gebracht.

Es sei dunkelbraun, in Wasser mit trüber Auflösung loslich.

Extractum Chelidonii. *Schöllkrautextract.*

Es werde aus dem frischen blühenden Schöllkraute bereitet wie das Eisenhütleinextract.

Extractum Chinae fuscae. *Braunchinaextract.*

Es werde aus der braunen Chinarinde bereitet wie das Kaskarillextract, ausser dass es an einem trocknen Orte ausgetrocknet werden muss.

Es sei von brauner Farbe, mit im Wasser trüber bräunlich weisser Auflösung.

Extractum Chinae frigide paratum. *Kalt bereitetes Chinaextract.*

Nimm: Gröblich gepulverte (Guanuco) *Chinarinde zwei Pfund.*

Giesse auf

Destillirtes Wasser fünf Pfund.

Sie werden acht und vierzig Stunden hindurch unter öfterem Umschütteln macerirt und dann stark ausgepresst. Auf den Rückstand giesse auf

Destillirtes Wasser vier Pfund.

Lasse es vier und zwanzig Stunden hindurch stehen und dann presse es stark aus. Die erhaltenen Flüssigkeiten werden filtrirt und in einem porzellanenen Gefässe im Dampfbade (bei einer Wärme von 50 bis 60° C. = 40—48° R.) unter fortwährendem Umrühren bis auf *ein Pfund* abgedampft, dann die erkaltete Flüssigkeit filtrirt und wiederum bis zur Dicke eines Syrups abgedampft. Bewahre es in einem gut verschlossenen Gefässe auf.

Es sei von rothbrauner Farbe, mit in Wasser etwas trüber Auflösung.

Es ist schon bei den Chinarinden angeführt worden, dass denselben durch Wasser allein diejenigen Bestandtheile, auf welchen ihre fiebervertreibende Kraft

Digitized by Google

beruht, nämlich die Chinabasen, nicht entzogen werden können, sondern dass da, wo dieser Zweck erreicht werden soll, dem Wasser etwas Säure zugesetzt werden müsse. Indessen kann wohl auch den übrigen Bestandtheilen der Chinarinden nicht alle Heilkraft abgesprochen werden, worüber nur ärztliche Erfahrung entscheiden kann. Wenn nun gleich, dem Obigen zufolge, ein kalt bereiteter Chinaauszug und das daraus gewonnene Extract nicht sehr reich an den Salzen der Chinabasen, und hier aus der braunen Guanuco-China des Cinchonins, sein kann, so ist dasselbe doch seit langer Zeit in den Heilapparat aufgenommen worden, wird indessen im Allgemeinen nur noch selten angewendet. Von jeher ist dasselbe in Form eines möglichst klaren dicklichen Syrups verlangt worden, und man hielt das Präparat für um so vorzüglicher, je weniger getrübt die wässrige Auflösung desselben war, so dass, um dieses zu erreichen, das Wiederauflösen, Filtriren und Abdampfen mehrmals wiederholt wurde. Es liegt indessen auf der Hand, dass dadurch die Wirksamkeit des Präparats beeinträchtigt werden musste. Durch die wiederholte längere Einwirkung des Sauerstoffs der Luft in der Wärme wurde Chinagerbesäure in das unlösliche sogenannte Chinaroth umgebildet, welches bei seinem Ausscheiden aus der Auflösung stets einen Theil der Chinabasen mit sich niederschlägt, so dass der Gehalt des Extracts an diesen heilkräftigen Bestandtheilen immer geringer wird. Sehr zweckmässig schreibt daher unsere Pharmakopöe vor, die kalt bereiteten Auszüge sogleich vor dem Eindampfen klar zu filtriren; in den nur durchgeseihten Auszügen sind nämlich Theilchen von Chinarinde aufgeschwemmt, die, wenn sie nicht durchs Filtrum entfernt worden sind, beim Abdampfen heiss extrahirt werden, wodurch die Flüssigkeit getrübt wird und dann nur schwierig klar erhalten werden kann.

Das kalt bereitete Chinaextract hat einen bittersäuerlichen, wenig zusammenziehenden Geschmack; es muss seiner Consistenz wegen in einem Stöpselglase aufbewahrt werden. Bei längerer Aufbewahrung scheiden in der Ruhe mehr oder weniger gut ausgebildete Krystalle aus, welche chinasaurer Kalk sind und zur Darstellung der Chinasäure benutzt werden können.

Extractum Cinae aethereum. *Aetherisches Zittwersamenextract.*

Nimm: Gepulverten *Zittwersamen vier Unzen.*

Giesse auf

Aether zwölf Unzen.

Macerire in einem verschlossenen Gefässe unter öfterem Umschütteln drei Tage hindurch. Giesse die Flüssigkeit klar ab, presse den Rückstand aus und wiederhole die Operation mit von Neuem aufgegossenen

Acht Unzen Aether.

Die gemischten Flüssigkeiten werden nach dem Klarabgiessen filtrirt, durch Destillation des Aethers bis auf den *vierten Theil* vermindert und an einem mässig warmen Orte bis zur Dicke eines Syrups abgedampft. Es werde in verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Es sei von dunkelgrüner Farbe, in Wasser nicht löslich.

In dieses Extract können natürlich nur die in Aether löslichen Bestandtheile des sogenannten Zittwersamens eingehen, zu denen Oel, Harz und Santonin gehören, in welchen aber, zum grossen Theile wenigstens, die Heilkräfte be-

Digitized by Google

gründet sind. Um das ätherische Oel nicht zu verflüchtigen, darf daher auch nur gelinde Wärme bei der Abdunstung angewendet werden, und ist es ohne Nachtheil, wenn auch das Extract noch etwas Geruch nach Aether erkennen lässt.

Extractum Colocynthidis. *Koloquintenextract.*

Nimm: Von den Samen befreite und gröblich zerschnittene *Koloquinten ein Pfund.*

Giesse auf

Rectificirten Weingeist sechs Pfund.

Digerire unter bisweiligem Umschütteln an einem mässig warmen Orte einige Tage hindurch und presse stark aus. Auf den Rückstand giesse auf

Rectificirten Weingeist,

Gemeines Wasser, von jedem *zwei und ein halbes Pfund.*

Digerire wiederum, unter bisweiligem Umschütteln, vier und zwanzig Stunden lang und presse aus. Die erhaltenen und gemischten, durch Klarabgiessen und Coliren gereinigten Flüssigkeiten werden im Dampfbade bei einer 75°C. (= 60°R.) nicht übersteigenden Hitze, unter fortwährendem Umrühren, bis zur Pillenmasse abgedampft; diese nimm dann heraus, trockne sie bei gelinder Wärme aus, bringe sie in Pulver und bewahre sie vorsichtig auf.

Es sei ein gelbbraunes Pulver und von in Wasser trüber Auflösung.

Dass durch Ausziehen der Koloquinten mit Wasser allein ein wenig wirksames Extract erhalten werden würde, ergiebt sich aus dem chemischen Verhalten der in den Koloquinten enthaltenen Bestandtheile; es war daher hier die Anwendung des Weingeistes geboten, welcher das Kolocyntin von dem intensiv bittern Geschmacke aufzunehmen fähig ist.

Extractum Colombo. *Kolomboextract.*

Es werde aus der Kolombowurzel wie das Koloquintenextract bereitet, ausser dass *zwei Pfund rectificirter Weingeist*, und von den gemischten *rectificirter Weingeist* und *gemeines Wasser* von jedem *ein Pfund* genommen werden.

Die Anwendung des Weingeistes zum Ausziehen der Kolombowurzel ist hier aus einem andern Grunde wie bei dem Koloquintenextracte vorgeschrieben. Die Kolombowurzel enthält nämlich sehr viel Stärkemehl und Pflanzenschleim, die in den mit heissem Wasser bereiteten Auszug übergehen und das daraus bereitete Extract mit vielen unwirksamen Bestandtheilen belasten und es überdem unhaltbar machen würden, wenn es nicht auch zur völligen Trockne gebracht wird.

Extractum Conii maculati. *Schierlingsextract.*

Es werde aus den *frischen Blättern* und *blühenden Zweigen des*

Digitized by Google

Schierlings wie das Eisenhütleinextract bereitet und vorsichtig aufbewahrt.

Es sei von dunkelbrauner, etwas grünlicher Farbe, von in Wasser brauner trüber Auflösung.

Extractum Conii maculati siccum seu pulveratum. *Trocknes oder gepulvertes Schierlingsextract.*

Es werde aus dem *Schierlingsextracte* wie das trockne Eisenhütleinextract bereitet und vorsichtig aufbewahrt.

Extractum Corticis Aurantii. *Pomeranzenschalenextract.*

Es werde aus der *Pomeranzenschale* wie das Koloquintenextract bereitet, ausser dass *drei Pfund rectificirter Weingeist*, und von den gemischten *rectificirter Weingeist* und *gemeines Wasser* von jedem *anderthalb Pfund* genommen und die erhaltenen Flüssigkeiten zur Dicke des Wermuthextractes gebracht werden.

Es sei von gelbbrauner Farbe, mit in Wasser trüber Auflösuug.

Auch hier ist der Weingeist ein zweckmässiges Ausziehungsmittel, um zugleich die unwirksamen schleimigen Bestandtheile aus dem Marke von dem Extracte entfernt zu halten.

Extractum Digitalis. *Fingerhutextract.*

Es werde aus den *frischen Blättern* und *blühenden Zweigen des Fingerhuts* wie das Eisenhütleinextract bereitet und vorsichtig aufbewahrt.

Es sei von dunkelbrauner Farbe, mit in Wasser braungelber ein wenig trüber Auflösung.

Extractum Digitalis siccum seu pulveratum. *Trocknes oder gepulvertes Fingerhutextract.*

Es werde aus dem *Fingerhutextracte* wie das trockne Eisenhütleinextract bereitet und vorsichtig aufbewahrt.

Extractum Dulcamarae. *Bittersüssextract.*

Es werde aus den *Bittersüssstengeln* wie das Wermuthextract bereitet.

Es sei von braunschwarzer Farbe, mit in Wasser brauner klarer Auflösung.

Extractum Ferri pomatum. *Aepfeleisenextract.*

Nimm: Abgeschälte und zu einem Brei zerstossene *unreife saure Aepfel sechs Pfund.*

Digitized by Google

Setze hinzu

Zusammengewickelten *Eisendraht ein Pfund.*

Lasse sie im Dampfbade acht Tage lang stehen unter öfterem Umrühren und Ersetzung des verdampften Wassers. Dann nimm den Eisendraht heraus und presse aus. Die durch Absetzenlassen und Coliren gereinigte Flüssigkeit werde in porzellanenen Gefässen im Dampfbade (75° C. = 60° R.) unter fortwährendem Umrühren durch Abdampfen zur Extractdicke gebracht.

Dieses Extract werde in *vier Theilen destillirten Wassers* gelöst, die Auflösung filtrirt und im Dampfbade, bei einer 75° C. nicht übersteigenden Hitze, unter fortwährendem Umrühren bis zur Dicke des Wermuthextracts abgedampft.

Es sei von grünlich schwarzer Farbe, mit im Wasser schwarzer klarer Auflösung, von süssem, zuletzt sehr zusammenziehendem Geschmacke.

Es schliesst sich dieses Präparat nur durch seine äussere Form an die Pflanzenextracte an, seiner chemischen Beschaffenheit nach ist es äpfelsaures Eisenoxyd, verunreinigt durch die neben der Aepfelsäure in den unreifen Aepfeln vorkommenden andern Substanzen, wie Zucker, Gummi, Eiweiss, Pflanzenschleim u. a. m. Das metallische Eisen, als welches nicht die gewöhnliche kupferhaltige Eisenfeile, sondern, wie vorgeschrieben, Eisendraht genommen werden muss, kann nicht anders als im oxydirten Zustande von der Aepfelsäure aufgelöst werden; die Oxydation des Eisens erfolgt aber bei weitem leichter in dem Aepfelbrei als in dem ausgepressten Safte, weil in dem erstern viel atmosphärische Luft enthalten ist, durch deren Sauerstoff der Oxydationsprozess bald eingeleitet wird, der dann durch die Wärme begünstigt so rasch vorschreitet, dass Wasserzersetzung erfolgt und Wasserstoffgas aus der Masse entweicht, welches, als unrein wegen des Kohlengehalts im Eisen, sich durch den Geruch zu erkennen giebt. Die von der Masse abgepresste eisenhaltige Flüssigkeit wird zum Extracte abgedampft, und dieses in einer geringen Menge, nämlich in vier Theilen Wasser aufgenommen, um die schwerer auflöslichen Substanzen, zu denen auch das noch etwa vorhandene Eisenoxydulsalz gehört, abzuscheiden, worauf durch Abdampfen der jetzt klar filtrirten Auflösung ein sich klar auflösendes Extract erhalten wird.

Eine etwanige Verunreinigung dieses Präparats durch Kupfer giebt sich leicht durch den kupferrothen Ueberzug auf einer hineingesteckten blanken Messerklinge zu erkennen.

Extractum Filicis aethereum. *Aetherisches Farrnkrautextract.*

Es werde aus der frisch getrockneten und gepulverten *Farrnkrautwurzel*, wie das ätherische Zittwersamenextract, bereitet. Es werde in verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Es sei von grünlicher Farbe, in Wasser nicht auflöslich.

Die Bestandtheile dieses ätherischen Extracts werden aus dem bei Radix Filicis Anzuführenden sich ergeben. Die Ausbeute ist verschieden angegeben, aus 1000 Th. der gepulverten Wurzel 60 bis 133; ich selbst erhielt 125 Th.

Digitized by Google

Hierbei ist nicht allein die Beschaffenheit der Wurzel von grossem Einflusse, sondern auch, ob das Extract mehr oder weniger Aether zurückhält. Sein grosser früherer Ruf, als Mittel gegen den Bandwurm, hat sich nicht immer bewährt.

Extractum Foliorum Juglandis. *Wallnussblätterextract.*

Es werde aus den *Wallnussblättern* wie das Pomeranzenschalenextract bereitet.

Es sei von dunkelbrauner Farbe, mit in Wasser trüber Auflösung.

Extractum Gentianae. *Enzianextract.*

Es werde aus der *Enzianwurzel* wie das Wermuthextract bereitet, ausser dass statt des kochenden Wassers *lauwarmes Wasser* von ungefähr 37°C. (= 29,6°R.) angewendet wird.

Es sei von brauner Farbe, mit in Wasser brauner klarer Auflösung.

Da kochendes Wasser sehr viel Schleim aus der Enzianwurzel auszieht, so darf nur lauwarmes Wasser angewandt werden, um ein klares und haltbares Extract darzustellen.

Extractum Graminis. *Queckenextract.*

Es werde aus der *Queckenwurzel* wie das Wermuthextract bereitet, ausser dass *ein Pfund* des Extracts in *vier Pfunden Wasser* gelöst, die Auflösung filtrirt und von Neuem im Dampfbade (65—75°C. = 52—60°R.) zur Extractdicke gebracht wird.

Es sei von rothbrauner Farbe, mit in Wasser röthlicher klarer Auflösung.

Extractum Graminis liquidum. *Flüssiges Queckenextract.*

(Mellago Graminis.)

Nimm: *Queckenextract drei Theile,*
Destillirtes Wasser einen Theil.

Mische.

Es sei klar, von rothbrauner Farbe, von der Dicke eines Syrups.

Früher wurden die officinellen *Mellagines* aus den ausgepressten Pflanzensäften durch Abdampfen bereitet. Dieselben waren aber sehr dem Verderben unterworfen und nur für kurze Zeit haltbar.

Extractum Gratiolae. *Gottesgnadenkrautextract.*

Es werde aus dem *frischen Gottesgnadenkraute* wie das Eisenhütleinextract bereitet und vorsichtig aufbewahrt.

Es sei von dunkelbrauner Farbe, mit brauner trüber Auflösung.

Digitized by Google

Extractum Hellebori nigri. *Schwarznieswurzelextract.*

Es werde aus der *schwarzen Nieswurzel* wie das Koloquintenextract bereitet, ausser dass *zwei Pfund rectificirter Weingeist*, und von den gemischten *rectificirter Weingeist* und *gemeines Wasser*, von jedem *ein Pfund*, genommen werden. Uebrigens wie das Pomeranzenschalenextract.

Es sei von gesättigt brauner Farbe, und von in Wasser trüber Auflösung.

Extractum Hyoscyami. *Bilsenkrautextract.*

Es werde aus den *frischen Blättern* und *blühenden Zweigen des Bilsenkrauts* wie das Eisenhütleinextract bereitet und vorsichtig aufbewahrt.

Es sei von dunkelbrauner Farbe, mit in Wasser brauner trüber Auflösung.

Extractum Hyoscyami siccum seu pulveratum. *Trocknes oder gepulvertes Bilsenkrautextract.*

Es werde aus dem *Bilsenkrautextracte* wie das trockne Eisenhütleinextract bereitet und vorsichtig aufbewahrt.

Extractum Ipecacuanhae. *Brechwurzelextract.*
(Emetinum coloratum. *Gefärbtes Emetin.*)

Nimm: Gröblich gepulverte *Brechwurzel ein Pfund.*
Giesse auf
Höchstrectificirten Weingeist drei Pfund.
Macerire im verschlossenen Gefässe einige Tage hindurch, dann presse aus.

Auf den Rückstand giesse wiederum auf
Höchstrectificirten Weingeist zwei Pfund.

Macerire wie vorher und presse aus. Die Flüssigkeiten werden gemischt und im Wasserbade (75° C. = 60° R.), unter beständigem Umrühren, zur Dichte eines dicken Extracts abgedampft. Die Masse löse auf in
Vier Theilen destillirten Wassers.

Nach dem Filtriren werde sie im Dampfbade (75° C.) unter fortwährendem Umrühren zur Dicke eines Syrups abgedampft, bei gelinder Wärme ausgetrocknet und in Pulver gebracht. Es werde vorsichtig in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Es sei ein gelbes Pulver, mit in Wasser klarer Auflösung.

Es ist dieses Präparat ein ziemlich reines, jedoch noch etwas gefärbtes Emetin, welches der brechenerregende Bestandtheil der Ipecacuanha ist.

Digitized by Google

Extractum Lactucae virosae. *Giftlattigextract.*

Es werde aus dem *frischen blühenden Giftlattigkraute* wie das Eisenhütleinextract bereitet und aufbewahrt.

Es sei von dunkelbrauner Farbe, mit in Wasser braungelber ein wenig trüber Auflösung.

Extractum Lactucae virosae siccum seu pulveratum. *Trocknes oder gepulvertes Giftlattigextract.*

Es werde aus dem *Giftlattigextracte* wie das trockne Eisenhütleinextract bereitet und vorsichtig aufbewahrt.

Extractum Ligni Quassiae. *Quassienholzextract.*

Es werde aus dem *Quassienholze* wie das Kaskarillextract bereitet.

Es sei von brauner Farbe, oft mit kleinen Krystallen gemischt, mit in Wasser trüber brauner Auflösung.

Aus von TROMMSDORFF angestellten Versuchen ergab sich, dass ein mehrmals wiederholtes Auskochen des Quassienholzes, wie es bis dahin gebräuchlich war, nicht zweckmässig sei, dass ein durch wiederholtes Auskochen bereitetes Quassienextract neben dem sehr bittern auch einen etwas salzigen Geschmack und eine griesliche Beschaffenheit besitze und an der Luft Feuchtigkeit anziehe. Nach DÖRFFURT bilden sich in dem Extracte mit der Zeit würflige Krystalle. Nach PFAFF enthält das Extract ein ammoniakalisches Salz, welches sich beim Zusammenreiben mit Aetzkali durch den Geruch zu erkennen giebt.

Extractum Mezerei aethereum. *Aetherisches Seidelbastextract.*

Nimm: Klein zerschnittene *Seidelbastrinde zwei Pfund.*
Giesse auf
höchstrectificirten Weingeist acht Pfund.

Digerire, unter bisweiligem Umschütteln, einige Tage hindurch und drücke stark aus. Mit dem Rückstande zugemischten
Sechs Pfunden höchstrectificirten Weingeistes
wiederhole die Operation.

Von den gemischten und filtrirten Flüssigkeiten sondere den Spiritus durch Destillation im Wasserbade ab. Der Rückstand der Destillation werde in demselben Bade unter unausgesetztem Umrühren zur Extractdicke abgedampft.

Dieses Extract schütte in eine Flasche und giesse auf
Aether ein Pfund.

Macerire vier Tage hindurch unter öfterem Umschütteln, dann giesse den Aether klar ab und wiederhole die Operation mit
einem halben Pfunde Aether.

Die gemischten und filtrirten Flüssigkeiten werden durch Abzie-

Digitized by Google

hen des Aethers bis auf den *vierten Theil* vermindert und im Dampfbade (50—60° C. = 40—48° R.) unter beständigem Umrühren bis zur Dicke des Wermuthextracts abgedampft. Bewahre es vorsichtig auf.

Es sei von grünlicher Farbe, in Wasser nicht auflöslich.

Dieses Extract besitzt die ganze Schärfe der Seidelbastrinde und muss daher vorsichtig aufbewahrt werden.

Extractum Myrrhae. *Myrrhenextract.*

Es werde aus der *Myrrhe* wie das Aloëextract bereitet.

Es sei ein röthlichgelbes Pulver, von in Wasser trüber Auflösung.

Extractum Nicotianae. *Tabaksextract.*

Es werde aus den *Tabaksblättern* wie das Koloquintenextract bereitet, ausser dass *zwei Pfund rectificirter Weingeist*, und von den gemischten *rectificirter Weingeist* und *gemeines Wasser*, von jedem *ein Pfund*, genommen werden. Uebrigens wie das Pomeranzenschalenextract.

Es sei von gelbbrauner Farbe, und von in Wasser trüber Auflösung.

Extractum Nucum vomicarum aquosum. *Wässriges Krähenaugenextract.*

Es werde aus den *Krähenaugen* wie das Kaskarillextract bereitet, ausser dass es an einem warmen Orte ausgetrocknet und in Pulver gebracht wird.

Bewahre es vorsichtig auf.

Es sei von bräungelber Farbe, mit in Wasser trüber, grünlich weisser Auflösung.

Extractum Nucum vomicarum spirituosum. *Spirituöses Krähenaugenextract.*

Nimm: Gröblich gepulverte *Krähenaugen ein Pfund,*
Höchstrectificirten Weingeist zwei Pfund.

Digerire acht und vierzig Stunden hindurch, das Gefäss dann und wann umschüttelnd. Dann giesse die Flüssigkeit ab und presse den Rückstand aus.

Wiederhole die Digestion mit zugesetzten
Anderthalb Pfunden höchstrectificirten Weingeistes
und presse aus.

Die gemischten Tincturen werden filtrirt und bei einer 75° C. (= 60° R.) nicht übersteigenden Wärme des Dampfbades und unter fortwährendem Umrühren zu einem dicken Extracte abgedampft, wel-

Digitized by Google

ches bei gelinder Wärme ausgetrocknet, in Pulver gebracht und in einem verschlossenen Gefässe vorsichtig aufbewahrt wird.

Es sei ein Pulver von grünbrauner Farbe, mit in Wasser trüber Auflösung, von sehr bitterm Geschmacke.

Extractum Opii. *Opiumextract.*

Nimm: In dünne Stückchen zerschnittenes *Opium vier Unzen.*
Giesse auf

Destillirtes Wasser sechszehn Unzen.

Sie werden vier und zwanzig Stunden hindurch, unter öfterem Umschütteln, macerirt, dann unter der Presse ausgepresst und colirt.

Auf den Rückstand giesse von Neuem auf

Destillirtes Wasser zwölf Unzen,

und wiederum werden sie vier und zwanzig Stunden lang macerirt, dann presse aus und colire.

Die durch Absetzenlassen gereinigten Flüssigkeiten werden filtrirt und im Dampfbade bei einer Wärme von 50—60° C. (= 40—48° R.), unter beständigem Umrühren, zur Extractdicke abgedampft. Das Extract werde bei gelinder Wärme ausgetrocknet und in Pulver gebracht, welches sorgfältig aufzubewahren.

Es sei ein röthlichbraunes Pulver, mit in Wasser trüber Auflösung.

Extractum Ratanhiae. *Ratanhiaextract.*

Es werde aus der *Ratanhiawurzel* wie das Kaskarillextract bereitet, ausser dass es an einem warmen Orte ausgetrocknet wird.

Es sei ein glänzendes Pulver von schwarzrother Farbe, mit in Wasser braunrother trüber Auflösung.

Extractum Rhei. *Rhabarberextract.*
(*Statt des* Extractum catholicum *und* panchymagogum.)

Es werde aus der *Rhabarberwurzel* wie das Wermuthextract bereitet, ausser dass zum Infundiren statt des kochenden Wassers lauwarmes Wasser von ungefähr 40° C. (= 32° R.) angewandt und das Extract in Pulver gebracht werde.

Es sei ein Pulver von braunschwarzer Farbe, mit in Wasser röthlichbrauner trüber Auflösung.

Extractum Rhei compositum. *Zusammengesetztes Rhabarberextract.*

Nimm: *Rhabarberextract drei Unzen,*
Aloëextract eine Unze.

Digitized by Google

Wenn sie bei gelinder Wärme in

Vier Unzen destillirten Wassers

erweicht sind, so mische hinzu

Jalapenseife eine Unze, in

Vier Unzen rectificirtem Weingeiste

aufgelöst. Dann werde es im Dampfbade (75°C. = 60°R.) unter beständigem Umrühren zur Dicke einer Pillenmasse abgedampft, an einem mässig warmen Orte ausgetrocknet und in Pulver gebracht.

Es sei ein Pulver von schwärzlich brauner Farbe, mit in Wasser braungelber trüber Auflösung.

Extractum Scillae. *Meerzwiebelextract.*

Es werde aus der *Meerzwiebel* wie das Wermuthextract bereitet, ausser dass es an einem mässig warmen Orte ausgetrocknet und in Pulver gebracht wird.

Es sei ein Pulver von gellbicher Farbe, mit in Wasser etwas trüber Auflösung.

Extractum Senegae. *Senegaextract.*

Es werde aus der *Senegawurzel* wie das Koloquintenextract bereitet, ausser dass *zwei Pfund rectificirter Weingeist*, und von den gemischten *rectificirter Weingeist* und *gemeines Wasser*, von jedem *ein Pfund*, genommen werden. Uebrigens wie das Pomeranzenschalenextract.

Es sei von gelbbrauner Farbe, und von in Wasser trüber Auflösung.

Extractum Sennae. *Sennaextract.*

Nimm: *Sennesblätter ein Pfund.*

Sie werden mit

Vier Pfunden lauwarmen (40°C. = 32°R.) *gemeinen Wassers*

in eine breiförmige Masse gebracht und nach vier und zwanzig Stunden unter der Presse ausgepresst, welche Operation mit

Drei und einem halben Pfunde lauwarmen Wassers

wiederholt wird. Die durch Klarabgiessen und Coliren gereinigten Flüssigkeiten werden im Dampfbade (65—75°C. = 52—60°R.) unter fortwährendem Umrühren bis zur Dichte eines dickeren Extracts abgedampft. Der erkaltete Rückstand werde in

Vier Theilen destillirten Wassers

aufgelöst, die Auflösung filtrirt und durch Abdampfen zur Dicke des Wermuthextracts gebracht.

Es sei von brauner Farbe, mit in Wasser klarer Auflösung.

Digitized by Google

Extractum Stramonii. *Stechapfelextract.*

Es werde aus den *frischen Blättern* und *blühenden Zweigen des Stechapfels* wie das Eisenhütleinextract bereitet und vorsichtig aufbewahrt.

Es sei von dunkelbrauner Farbe, mit in Wasser brauner, trüber Auflösung.

Extractum Taraxaci. *Löwenzahnextract.*

Es werde aus der *Löwenzahnwurzel mit dem Kraute* wie das Queckenextract bereitet.

Es sei von röthlich brauner Farbe, mit in Wasser klarer und brauner Auflösung.

Extractum Taraxaci liquidum. *Flüssiges Löwenzahnextract.*
(Mellago Taraxaci.)

Nimm: *Löwenzahnextract drei Theile,*
Destillirtes Wasser einen Theil.

Mische.

Es sei klar, von röthlichbrauner Farbe, von der Dicke eines Syrups.

Extractum Trifolii. *Dreiblattextract.*

Es werde aus den *Blättern des Fieberklee's* wie das Wermuthextract bereitet.

Es sei von braunschwarzer Farbe, mit in Wasser brauner klarer Auflösung.

Extractum Valerianae. *Baldrianextract.*

Es werde aus der *Baldrianwurzel* bereitet wie das kalt bereitete Chinaextract.

Es sei von braunschwarzer Farbe, mit in Wasser klarer Auflösung.

Anm. Alle Extracte müssen an einem trocknen Orte aufbewahrt werden. Sie müssen den Geruch der Vegetabilien besitzen, aus welchen sie bereitet sind. Bei den mit Weingeist zu bereitenden Extracten ist es nicht erlaubt, den Spiritus durch Destillation abzusondern, sondern der Spiritus muss, wie es vorgeschrieben ist, durch Verdampfung verjagt werden.

Es ist kaum nöthig hinzuzufügen, dass eine Verunreinigung der Extracte durch Kupfer möglicherweise vorkommen kann, wenn dieselben etwa in kupfernen Geräthen bereitet worden wären, worauf durch eine hineingesteckte blanke Messerklinge geprüft wird.

Hinsichts der narkotischen Extracte ist die Vorschrift gegeben, dieselben aus den frischen Pflanzentheilen zu bereiten; es ist aber in der Pharmakopöe nirgends eine Bestimmung ausgesprochen worden, wie sich die Apotheker in denjenigen Gegenden zu verhalten haben, in welchen einige narkotische Pflanzen nicht wildwachsend angetroffen werden, wie *Belladonna, Digitalis, Gratiola, Lactuca virosa.*

Digitized by Google

*Fabae St. Ignatii. *St.-Ignazbohnen.*

Strychnos Ignatii Berg. *Ignaz-Krähenauge.*
Ignatia amara Linn. s. *Bittere Fiebernuss.*
Abbild. Philos. Transact. XX. Tab. 1.
Syst. sexual. Cl. V. Ord. 1. Pentandria Monogynia.
Ord. natural. Apocyneae. Juss. gen. Strychneae DeC.

Die erste Kenntniss dieses Baumes verdanken wir dem Jesuiten Camelli, der Exemplare an Ray und Petiver sandte, welche im Jahre 1669 eine Beschreibung und Abbildung bekannt machten. Später beschrieb der jüngere Linné dieses Gewächs unter dem Namen *Ignatia amara*. Neuerlich wird es aber von den Meisten als eine Strychnosart betrachtet. Die Früchte dieses Baumes, welche in ihrer Heimath als Universalarznei gegen alle Krankheiten gelten, wurden von den Jesuiten, dem Stifter ihres Ordens zu Ehren, St.-Ignatius-Bohnen genannt.

Dieser ziemlich hohe Baum wächst auf den Philippinischen Inseln. Er trägt zahlreiche, lange, walzenrunde, völlig glatte und rankige Aeste mit gegenüberstehenden, festsitzenden, eiförmig zugespitzten, ganzrandigen, flachen und ganz glatten Blättern. Die Blüthen bilden in den Blattachseln kleine kurze Trauben, sind weiss, röhrig und verbreiten einen angenehmen Jasmingeruch. Die Früchte haben die Grösse einer mittelmässigen Birne, sind eiförmig glatt, ihre äussere Hülle ist trocken und zerbrechlich. In dem weichen bitterlichen Marke liegen 15—20 Samen, die an der Luft stark zusammentrocknen. Dieses sind die Ignazbohnen. So wie wir dieselben erhalten, sind sie fast 1 Zoll lang, etwas platt, auf der einen Seite erhaben, auf der andern vieleckig, von aussen lichtbraun und wie mit Staub (der sich aber nicht abwischen lässt) bestreut, innerlich grünbräunlich und etwas glänzend, von fast hornartiger Härte, doch so, dass sie mit dem Messer durchschnitten werden können, von einem unangenehmen, einigermassen moschusartigen, jedoch schwachen Geruche, und äusserst bitterm, lange anhaltendem Geschmacke.

Pfaff (Syst. der Mat. med. II. S. 98) bemerkte bei der Analyse eine grosse Uebereinstimmung der Ignazbohnen mit den Krähenaugen; diese ist durch die neuere Analyse der Herren Pelletier und Caventou ausser allen Zweifel gesetzt worden. Diese Chemiker (Schweigg. J. XXV. S. 440 und XXVIII. S. 32; Gilbert's Annalen N. F. XXXIII. S. 266; Berl. Jahrb. 1820. S. 206 und Buchn. Repert. VII. 2. S. 169) behandelten die geraspelten Ignazbohnen im papinianischen Topfe mit Aether, welcher ein fettes Oel von butterartiger Consistenz und schwach grünlicher Farbe auszog. Im geschmolzenen Zustande war dieses Oel, welches für rein gehalten wurde, durchscheinend und bewirkte unter Starrkrämpfen den Tod der Thiere. Der Rückstand von dieser Behandlung wurde mit Alkohol ausgezogen, welcher kochend filtrirt eine geringe Menge wachsartiger Materie absetzte, und durch Filtriren davon getrennt und abgeraucht ein gelblichbraunes Extract zurückliess, welches in Wasser aufgelöst eben so wie jenes Oel giftig auf die Thiere wirkte. Die Verf. glaubten anfangs, dass die giftige Wirkung einem kleinen Antheile Oel zuzuschreiben sei, und wirklich konnten sie noch etwas davon trennen, jedoch behielt das Extract noch immer seine heftige Wirkung. Um die extractartige Materie gänzlich von der bittern zu trennen, wurde eine concentrirte Lösung derselben mit Aetzkalilösung in Berührung gebracht: auf der Stelle entstand ein reichlicher Bodensatz, welcher mit kaltem Wasser, worin er unauflöslich war, ausgewaschen, eine weisse, krystallinische,

Digitized by Google

ausserordentlich bittere Materie darstellte. Die alkalische Flüssigkeit enthielt alle färbende Materie und eine Säure.

Die krystallinische Materie stellte die durch Säuren gerötheten blauen Pflanzenfarben wieder her und äusserte auf den thierischen Organismus furchtbar heftige Wirkungen. Es war also nicht länger zweifelhaft, dass diese Substanz als das wirkende Princip der Ignazbohnen zu betrachten sei. Sie fand sich auch in der fetten Materie, welche, durch Kochen mit salzs. Wasser davon befreit, keine giftigen Eigenschaften mehr zeigte.

Die bittere krystallinische Substanz, zweckmässig Strychnin genannt, musste sich auch in den Krähenaugen finden, welche Vermuthung durch die Erfahrung bestätigt wurde. Sie fanden sie ferner auch als einen Bestandtheil des amerikanischen Pfeilgiftes Urari, Wourali, Worora, Curara, wogegen sie aus dem ostindischen, *Upas antiar*, so wie auch Erdmann (Schweigg.-Seidel N. Jahrb. 1832. V. S. 184) aus dem afrikanischen Pfeilgifte, keine krystallisirbare Pflanzenbase abscheiden konnten.

Die verschiedenen Methoden zur Darstellung des Strychnins, so wie die Eigenschaften desselben, finden sich bei Strychnium nitricum.

Das Strychnin glaubten Pelletier und Caventou an eine eigenthümliche Säure gebunden, die sie Igasursäure nannten, welche aber später als Milchsäure erkannt worden ist.

Die durch Aether und Alkohol erschöpften Ignazbohnen gaben nun mit Wasser macerirt demselben viel Gummi ab. Im Augenblicke, wo das Wasser auf das Gewebe der Bohnen wirkt, schwillt die Masse auf und nimmt ein beträchtliches Volumen ein. Durch Kochen mit Wasser wird Stärkemehl aufgelöst. Der Rückstand ist noch gelatinös, was von dem Pflanzenschleime (Bassorin, Traganthstoff) herrührt, der sich durch Salzsäure ausziehen lässt.

Die eingeäscherten Ignazbohnen lassen nur einige Atome ($^1/_{1000}$) Asche übrig, die aus kohlens. Kalke und salzs. Kali besteht.

Die Ignazbohnen enthalten demnach: milchsaures Strychnin, Myricin Spuren, Oel, gelbe färbende Materie, Gummi, Stärkemehl, Parenchym (Traganthstoff) und etwas Holzfaser. Dass die Ignazbohnen neben dem Strychnin auch Brucin (von letzterem jedoch nur Spuren) enthalten, ist bereits bei Cortex Angusturae erwähnt worden.

Nach Haase (*Commentatio de Faba St. Ignatii.* Lips. 1822) hat das berühmte Weitz'sche Geheimmittel gegen Epilepsie nur in den Ignazbohnen bestanden, und diese verdienen wahrscheinlich auch in Substanz wieder in Gebrauch gezogen zu werden.

*Fabae Pichurim majores et minores. *Grosse und kleine Pichurimbohnen.*

Ueber die Abstammung der Pichurimbohnen ist man lange in Ungewissheit gewesen, welche erst in der neuesten Zeit durch v. Martius gehoben worden ist. Humboldt hatte in Venezuela einen Baum gefunden, den er für die Mutterpflanze der Pichurimbohnen hielt und *Ocotea Pichurim* nannte. Sprengel (Berl. Jahrb. XXII. S. 36) beschrieb dann einen Baum, den er *Tetranthera Pichurim* nannte, als die Mutterpflanze der kleinen Pichurimbohnen. von Martius hat sich aber überzeugt, dass beide Angaben nicht richtig sind und dass beide Arten der Pichurimbohnen von zwei Baumarten herkommen, die bis jetzt noch nicht beschrieben sind, und die v. Martius (Buchn. Repert. XXV. 1830. S. 169) *Ocotea Puchury major* und *O. Puchury minor* genannt hat. Beide

Digitized by Google

wachsen einzeln zerstreut in den Wäldern am Rio negro und Yupura; man findet sie auch hie und da an den nördlichen Beiflüssen des Amazonenstromes. In der Nähe der Ufer sind sie bei weitem häufiger, als in dem innern und höher gelegenen Theile des Festlandes.

Ocotea Puchury major MART. *Grosser Puchurybaum.*

Syst. sexual. Cl. IX. Ord. 1. Enneandria Monogynia.

Ord. natural. Laurineae.

Ein Baum von schönem Ansehen mit aufrechten, etwas abstehenden Zweigen, eiförmig-oblongen, an beiden Enden zugespitzten, sehr dicken, lederartigen, glänzenden Blättern von kampherartigem Geschmacke. Die Blüthenstiele, halb so lang als die Blätter, stehen einzeln oder mehrere zusammen in den Blattwinkeln. Der sehr grosse stehenbleibende Kelch ist schwammig und enthält die Frucht, eine elliptische, fast 2 Zoll lange Steinfrucht mit äusserst dünner Kernschale, deren Epidermis in das Bläulichrothe spielt.

Ocotea Puchury minor MART. ist ein Baum von minder schönem Ansehen und unterscheidet sich durch mehr abstehende Zweige, oblonge Blätter, durch Blumen, die in wenigblumigen axillaren Trauben stehen; die fruchttragenden Kelche fast einzeln stehend, kurz gestielt, am Rande verdünnt, an der Basis höckrig und gefurcht. Die elliptische Steinfrucht nur zolllang.

Bei dem grossen Puchurybaume schliesst das röthliche Holz der jüngeren Aeste bedeutend viel Mark von gleicher Farbe ein, und alle diese Theile verrathen durch ihren kampherartigen Geruch und Geschmack die Gegenwart einer bedeutenden Menge eines ätherischen Stoffes. Bei dem kleinen Puchurybaume riechen und schmecken Rinde und Holz fast wie Sassafras, doch sind sie weniger aromatisch. Von beiden Arten werden die aromatischen Samen, oder richtiger die ihrer Samenschale entkleideten Samenlappen gesammelt und bei gelindem Feuer getrocknet, welches Verfahren, obgleich durch dasselbe ein Theil des flüchtigen Oeles verloren geht, nothwendig ist, weil sonst die Samen leicht in Gährung und Fäulniss übergehen würden. Sie werden in Brasilien häufig als Heilmittel angewandt.

Die grossen Pichurimbohnen sind von der Grösse eines kleinen Hühnereies, aber länger, in die beiden gleichen Kotyledonen zerfallen, von denen jeder nach aussen convex und mit einer runzligen Haut von brauner Farbe bedeckt, nach innen concav und glatt ist. Die Farbe ist im Allgemeinen hell kastanienbraun. Man bemerkt oft in der Mitte derselben Spalten, in welchen sich kleine, weisse, stark glänzende, der Benzoësäure ähnliche Krystalle vorfinden, die aber nicht aus dieser Säure bestehen, sondern das Stearopten des flüchtigen Oeles sind. Die kleinen Pichurimbohnen sind wenigstens um ein Drittheil kleiner, von mehr rundlicher Form und von einem sehr angenehmen Geruche, der an peruvianischen Balsam erinnert. Bei beiden ist jedoch der Geruch nach Sassafras der vorherrschende, besonders wenn sie zerstossen werden. Der Geschmack ist bei beiden angenehm gewürzhaft.

ROBES (Berl. Jahrb. 1800. S. 60) erhielt aus 8 Unzen der grössern Pichurimbohnen ungefähr 4 Scrupel eines hellgelben gewürzhaften ätherischen Oeles und ein wenig fettes Oel; aus den kleineren Bohnen erhielt er weniger ätherisches, aber $^1/_{10}$ fettes Oel von Talgconsistenz und dem völligen Geruche der Bohnen. Beide Sorten zeigten etwas Gerbestoff.

BONASTRE (Berl. Jahrb. XXVII. 1. 1825. S. 160; BUCHN. Repert. XXI. 2. S. 204) hat die kleinere Art der Pichurimbohnen zerlegt und in 500 Th. folgende Bestandtheile gefunden: flüchtiges Oel, bei der gewöhnlichen Temperatur kleine Blättchen und Körner bildend, von schmuzigweisser Farbe, von starkem Geruche

Digitized by Google

und scharfem bittern Geschmacke, durch kalten Weingeist in lösliches Elaeopten und darin unlösliches Stearopten zerlegbar 15; butterartiges, nicht flüchtiges Oel 50; Stearin 110; klebriges Harz 15; braune färbende Materie 40; Satzmehl 55; Gummi 60; Pflanzenschleim 6; Säure 2; unkrystallisirbaren Zucker 4; Salze 7,5; Pflanzenfaser 100; Feuchtigkeit 30; Verlust 5,5.

Die in den Pichurimbohnen enthaltenen fetten Bestandtheile sind von Stahmer (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1845. LIII. 390.) besonders untersucht worden.

Früher sind die Pichurimbohnen häufig in Pulverform ärztlich angewendet worden.

* Fabae Tonco. *Tonkobohnen.*

Dipterix odorata Willd.

Synon. Baryosma Tongo Gärtn. et Pers.; Coumarouna odorata Aublet.

Abbild. Aubl. Pl. d. Guyan. franç. Tab. 296.

Syst. sexual. Cl. XVII. Ord. 4. Diadelphia Decandria.

Ord. natural. Leguminosae. Tribus Geoffreae DeC.

Dieser bis 60 Fuss hohe, in Südamerika einheimische Baum wächst vorzüglich in den Wäldern von Guiana. Die Frucht dieses Baumes besteht in einer trocknen, gelblichen, aussen faserigen Schale, welche einer Mandel, die noch ihre grüne Hülle hat, ähnlich sieht. Die äussere Schale enthält einen einzelnen, platten, 12—20 Linien langen Samen, der die Gestalt einer etwas in die Länge gezogenen türkischen Bohne hat. So wie wir diesen Samen erhalten, besteht derselbe aus einer dünnen, leichten, glänzenden, schwärzlichbraunen, stark gerunzelten Samenhaut und aus einem zweilappigen Kerne, von einem fettigen und öligen Ansehen. Am Ende und zwischen den beiden Lappen befindet sich ein bedeutender Keim, der seiner Form nach einem Phallus nicht unähnlich sieht. Die Lappen haben einen milden, angenehmen, öligen, schwach gewürzhaften Geschmack und einen beinahe mit dem Steinklee übereinkommenden Geruch.

Auf dem Kerne und zwischen den beiden Samenlappen findet sich nicht selten eine krystallinische Substanz von Steinkleegeruch, welche Vogel (Berl. Jahrb. XXIV. 1. S. 480) für Benzoësäure erklärte, welche Guibourt aber als eine eigenthümliche Substanz erkannte, die er Coumarin nannte. Boullay und Boutron-Charlard (Buchn. Repert. XXIII. S. 225) fanden bei der Untersuchung der Tonkobohnen die Angaben Guibourt's bestätigt. Gröblich gepulverte Tonkobohnen wurden mit Aether macerirt, welcher fettes Oel und Stearopten auszog, welche beide nach der Abdunstung des Aethers zurückblieben. Alkohol von 0,84 zog das Stearopten aus, wogegen das fette Oel zurückblieb. Nach Abdunstung des Alkohols blieben durch fettes Oel noch etwas verunreinigte Krystalle zurück, die durch Auflösen in wenig Alkohol und Umkrystallisiren farblos erhalten wurden. Dieses Tonko-Stearopten, das Coumarin, ist aber nicht nur in dem Steinklee, sondern auch in dem Waldmeister, *Asperula odorata*, und in *Anthoxanthum odoratum* enthalten. Es krystallisirt in weissen glänzenden vierseitigen Nadeln oder Prismen, riecht angenehm aromatisch, und hat einen reizenden erwärmenden Geschmack. Es ist ziemlich hart, im Bruche glatt, schwerer als Wasser. Es schmilzt bei + 50° C. = 40° R. In Destillationsgefässen sublimirt es unverändert. In kaltem Wasser ist es wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, ebenso in fetten und flüchtigen Oelen. Es ist neutral. Das chemische Verhalten des Coumarins gegen Aetzkali, Schwefelsäure und Salpetersäure wurde dann von Delalande (Journ. f. prakt. Chem. 1843.

Digitized by Google

XXVIII. 257.) näher untersucht, auch seine elementare Zusammensetzung angegeben, nämlich $C^{18}H^{7}O^{4}$ oder 73,8 Kohlenstoff, 4,6 Wasserstoff und 21,6 Sauerstoff. BLEIBTREU (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1846. LIX. 177.) hat diesen Gegenstand wieder aufgenommen, und die Angaben von DELALANDE erweitert und berichtigt. Er fand das Coumarin zusammengesetzt nach der Formel $C^{18}H^{6}O^{4}$ aus 73,97 Kohlenstoff, 4,11 Wasserstoff und 21,92 Sauerstoff. Dass durch Einwirkung von ätzendem Kali auf Coumarin eine eigenthümliche Säure, die Coumarinsäure, gebildet werde, wie DELALANDE angegeben hatte, fand BLEIBTREU bestätigt.

Werden die Tonkobohnen mit Wasser zerstossen, so erhält man eine Emulsion, welche sehr bitter schmeckt und schwach nach Blausäure riecht. Es wäre hiernach noch zu untersuchen, ob die Tonkobohnen etwa einen dem Amygdalin analogen Stoff enthalten, aus welchem sich Blausäure bilden könne.

Die Tonkobohnen werden bis jetzt nur benutzt, um dem Schnupftabak einen angenehmen Geruch zu ertheilen.

Farina Hordei. *Gerstenmehl.*

(Farina Hordei praeparata. *Präparirtes Gerstenmehl.*)

Von Gerstenmehl schütte soviel in ein cylindrisches zinnernes Gefäss, und drücke es stark zusammen, so dass das Gefäss bis auf zwei Drittel erfüllt ist. Dann werde das Gefäss in eine bis auf zwei Drittel mit Wasser angefüllte Destillirblase aufgehängt, und nach aufgesetztem Helme das Wasser an zwei Tagen, an jedem funfzehn Stunden hindurch, im Sieden erhalten.

Nachdem die oberste mehlige Lage weggenommen worden, werde die etwas röthlich gelbliche Masse in Pulver gebracht. Bewahre es an einem trocknen Orte auf.

Hordeum vulgare LINN. *Die gemeine Gerste.* Pl. med. 29.
Hordeum hexastichon LINN. *Die sechszeilige Gerste.* Pl. med. 30.
Syst. sexual. Cl. III. Ord. 2. Triandria Digynia.
Ord. natural. Gramineae.
Abbild. G. u. v. SCHL. 233—236.

Das Vaterland dieser bekannten Getreideart ist nicht mit Gewissheit zu bestimmen; sie soll in Sicilien und auch in Russland wild wachsen. Nach einer Abhandlung von DUREAU DE LA MALLE (FRORIEP's Notizen. December 1826. S. 38) soll die Bergkette des Libanon das Land sein, in welchem die Gerste und der Weizen einheimisch sind.

PROUST (GEHLEN's J. II. S. 376) unterschied bei den Samen einen eigenthümlichen Stoff, den er Hordein nannte, und der dem Stärkemehle sehr nahe verwandt ist. Er erhielt nämlich durch Auswaschen des Gerstenmehls ein Satzmehl, wovon sich nur ein Theil mit kochendem Wasser zu Kleister löste, während das Hordein ungelöst blieb. Dieses erscheint als ein gelbes, körniges Pulver, welches bei der trocknen Destillation kein Ammoniak liefert und beim Keimen der Gerste grösstentheils in Stärkemehl verwandelt zu werden scheint. Das Mehl ungekeimter Gerste enthält nach PROUST: Hordein 55; Stärkemehl 32; in kaltem Wasser auflösliche Materien, Gummi 4, Schleimzucker 5; Kleber, der sich beim Abdampfen des Wassers in Flocken ausschied, 3; gelbes Harz 1. Das Mehl von

Digitized by Google

gekeimter Gerste oder das Gerstenmalz enthielt: Hordein 43; Stärkemehl 57; in kaltem Wasser lösliche Theile 30. Das Hordein ist aber als ein Zusammengesetztes aus Stärkemehl, Kleber und Faserstoff nachgewiesen worden, und daher ferner nicht als ein einfacher Pflanzenbestandtheil anzusehen. (Vergl. Buchn. Repert. XXXIII. 1829. S. 51.)

Einhoff (Gehlen's J. VI. S. 62) fand die reife Gerste zusammengesetzt aus: Hülse 18,75; Mehl 70,05; Wasser 11,20. Das Mehl enthielt faserige Materie (aus Kleber, Stärkemehl und Holzfaser bestehend) 7,29; Stärkemehl 67,18; Gummi 4,62; Schleimzucker 5,21; Kleber 3,52; Eiweiss 1,15; sauren phosphorsauren Kalk mit Eiweissstoff 0,24; Wassr 9,37; Verlust 1,42.

Fourcroy und Vauquelin fanden in 100 Th. 1 Th. eines eigenthümlichen, durch Weingeist ausziehbaren, grünlichbraunen, dicken Oeles, welches dem Gerstenbrote den bittern Geschmack und dem Branntweine den unangenehmen Fuselgeruch und Geschmack mittheilt; Zucker, Stärkemehl, thierischen Stoff, der zum Theil in Essig auflöslich ist, zum Theil aus glutinösen Flocken besteht, phosphors. Kalk und Talk, Eisenoxyd und Kieselerde, oft auch freie Essigsäure.

Nach Berzelius ist das Mehl der Getreidekörner ein inniges Gemenge aus Pflanzenleim, Pflanzeneiweiss und Stärke. Wenn Mehl mit Wasser zu einer Masse gemacht, und diese unter Wasser so lange geknetet wird, als dieses noch durch die ausgewaschene Stärke milchig wird, so bleibt zuletzt eine graue, zusammenhängende, elastische, klebrige Masse, der Kleber, zurück, welcher hauptsächlich aus einem Gemenge von Pflanzenleim mit Pflanzeneiweiss besteht, gemengt mit Kleie von den zermahlenen Körnern, und in den meisten Fällen auch mit ein wenig Stärke, die nicht vollständig abgetrennt wurde, sowie auch von jenen Bestandtheilen etwas mit der Stärke geht. Wird der Gluten oder Kleber mit siedendem Alkohol behandelt und heiss filtrirt, so lange als letzterer beim Erkalten sich trübt, so löst er dabei den Pflanzenleim und Gummi nebst einer andern noch nicht recht gekannten Substanz, welche das Trübewerden der erkaltenden Flüssigkeit bewirkt, auf, und dieses Gemenge wurde von Taddei als ein neuer Bestandtheil vom Pflanzenreiche angesehen und Gliadin (von γλία, Leim) genannt; das Pflanzeneiweiss, Taddei's Zymon (von ζύμη, Hefe), bleibt zurück. Wird die alkoholische Auflösung mit Wasser vermischt und der Weingeist abdestillirt, so bleibt eine Flüssigkeit zurück, in welcher der Pflanzenleim in grossen, zusammenhängenden Flocken schwimmt, und nur eine geringe Portion ist mit einer schleimigen Substanz verbunden und im Wasser aufgelöst. Die schleimige Substanz, von Saussure Mucin genannt, wird dadurch erhalten, dass man den Pflanzenleim in Essigsäure aufweicht, und nach völliger Durchtränkung mit kaltem Spiritus vermischt und filtrirt. Sie ist nämlich in weit geringerem Grade in Säuren auflöslich, als der Pflanzenleim, und bleibt dann als ein fast durchsichtiger Schleim zurück, der zu einem durchsichtigen farblosen Körper eintrocknet, welcher im Feuer wie gebranntes Horn riecht, und bei der trocknen Destillation Ammoniak giebt. 1 Th. Mucin erfordert 25 Th. Wasser zur Auflösung. Zenneck (Kastn. Archiv XV. 1828. S. 84) hat über die von Berzelius angegebenen Bestandtheile des Mehls der Getreidearten Untersuchungen angestellt und im Ganzen Berzelius' Angaben bestätigt gefunden, doch hält er den in Alkohol unauflöslichen Bestandtheil des Klebers nicht für identisch mit dem Pflanzeneiweisse, und nennt ihn daher Kleberrest. Das Verhältniss der Bestandtheile des Klebers ist nach Zenneck folgendes: Pflanzenleim 17,29; Pflanzenschleim 3,05; Kleberrest 79,66. Der Kleber enthält aber auch ein fettes Oel, und Saussure (Pharm. Centrbl. 1834. S. 424) erhielt durch wiederholte Behandlung des frischen Klebers mit Aether 3,7 Proc. davon. Dasselbe ist gelb, flüssig, krystallisirt theilweise an der Luft und wird schnell ranzig. Dieses Oel adhärirt

Digitized by Google

nicht ausschliesslich dem Kleber, sondern wird auch aus dem reinsten Stärkemehle des Handels erhalten, und man sieht dasselbe auf der Flüssigkeit oben aufschwimmen, welche man nach 40stündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zur Zuckerbildung erhält.

Die Abkochung der ganzen Gerste ist etwas scharf, bitter und abführend, welche Eigenschaft dieselbe von der Samenhaut erhält. Der Absud der enthülseten Samen aber, der Gerstengraupe, welche den Namen Perlgraupe erhält, wenn die Samen noch auf einer Mühle zugerundet sind, ist lindernd und nahrhaft.

Das Malz übertrifft vielleicht an Heilkräften die Gerstengraupen noch, wofür auch das durch die Gährung beim Malzen veränderte Verhältniss der Bestandtheile spricht.

Häufiger wird aber das Gerstenmehl gebraucht, um daraus das *Hordeum praeparatum* anzufertigen.

Zur Darstellung des präparirten Gerstenmehls wurde nach der bisherigen Vorschrift und gewöhnlichen Verfahrungsweise eine beliebige Menge Gerstenmehl in einen leinenen Sack geschüttet, und dieser so zugebunden, dass zwischen dem Mehle und der Zubindung ein Raum von ungefähr vier Zoll blieb. Der Sack wurde in einen Kessel mit Wasser so aufgehängt, dass er nirgends die Wandungen des Kessels berührte, und das Wasser 20 bis 24 Stunden lang in fortwährendem Kochen erhalten, wobei das verdampfende Wasser durch frisches heisses Wasser ersetzt wurde. Nach dem Erkalten wurde die äussere, feste Rinde mit einem Messer weggenommen, und der innere gelbliche Theil getrocknet und zu Pulver zerstossen. Von 10 Pfund rohem Gerstenmehle wurden etwa 7 Pfund von dem präparirten erhalten.

Herr Hofapotheker Friedr. Hagen hierselbst hatte die Erfahrung gemacht, dass ein mit dem auf obige Weise dargestellten Präparate vollkommen gleich beschaffenes erhalten werde, wenn das rohe Gerstenmehl in eine blecherne Büchse geschüttet, diese zugelöthet und gleichzeitig mit dem Sacke der Einwirkung der Siedhitze des in dem Kessel befindlichen Wassers ausgesetzt blieb. Diese Erfahrung hatte ich völlig bestätigt gefunden, und die hierauf gegründete Bereitungsweise mitgetheilt, die dann auch als zweckmässig jetzt von unserer Pharmakopöe aufgenommen worden ist.

Hierdurch erlangen wir zugleich Einsicht in den Hergang bei der Bereitung des präparirten Gerstenmehls. Nach der ältern Methode zieht das Wasser aus den zunächst mit ihm in Verbindung stehenden Theilchen des Mehls Eiweiss, Schleim und etwas Stärkemehl aus, wodurch in der Siedhitze eine äussere, dichte, undurchdringliche Rinde um die weiter nach innen befindlichen Theile des Mehls gebildet wird, welche dasselbe leistet als die Rinde von Blech oder Zinn. Es beruht also der Erfolg der Arbeit nicht darauf, dass durch das kochende Wasser einige Bestandtheile des Gerstenmehls entfernt werden, sondern darauf, dass die Hitze des kochenden Wassers die Bestandtheile des rohen Gerstenmehls auf eine solche Art umändert, dass das so zubereitete Gerstenmehl jetzt ein leicht verdauliches Nahrungsmittel wird. Es ist hinreichend bekannt, dass Wärme auf die verschiedenen Pflanzenstoffe umbildend einwirkt, und dass dieses auch vorzugsweise für das Stärkemehl gilt, ist bei *Amylum*, S. 274, noch besonders angeführt worden.

Das präparirte Gerstenmehl, von Hufeland in den Arzneivorrath eingeführt, wird, mit Milch abgekocht, als ein leicht verdauliches nährendes Mittel gerühmt.

Digitized by Google

Fel Tauri. *Ochsengalle.*

(Fel Tauri inspissatum. *Eingedickte Ochsengalle.*)

Frische Ochsengalle werde erwärmt, durch Leinwand colirt, und in einem porzellanenen Gefässe im Dampfbade (bei einer Wärme von 50 bis 60° C. = 40 bis 48° R.) unter fortwährendem Umrühren bis zur Dicke des Wermuthextracts abgedampft.

Es sei von bräunlich grüner Farbe, und in Wasser mit klarer grünlicher Auflösung löslich.

Die Galle wird in der Leber bereitet, und ausser der Verdauungszeit von der Gallenblase, in welcher sie sich ansammelt, aufgenommen, während der Verdauung aber durch einen eigenen Gang, der sich hinter einer Falte befindet, welche, so lange der Darm leer ist, über der Oeffnung liegend, diese verschliesst, und sich erst, wenn der Darm von der durchgehenden Masse des Speisebreies etwas ausgespannt wird, öffnet, unmittelbar in den Darm ergossen und hier dem Speisebreie beigemischt. Die Galle ist grün, vom Gelblichgrünen bis ins Smaragdgrüne, von eigenem widerlichen Geruche und bitterem Geschmacke. Die Galle aus der Gallenblase ist durch aufgelösten Gallenblasenschleim schleimig, so dass sie sich nicht selten in Fäden ziehen lässt. Bei den Säugethieren hat sie denselben oder fast denselben Wassergehalt, wie das Blutwasser, bei den Vögeln aber ist sie dünner, und bei den Fischen zuweilen concentrirter. Spec. Gew. der Ochsengalle, nach THENARD, bei + 6° C. = 4,8° R. = 1,026. Sie gerinnt nicht beim Kochen.

Die Galle ist Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen. Die Eigenschaft derselben, beim Schütteln zu schäumen und durch Säuren gefällt zu werden, führte auf die Ansicht, dass die Galle eine seifenartige Verbindung von Alkali mit einem harzartigen Körper sei, der durch die Säure abgeschieden werde, weil derselbe sich in Alkohol, nicht in Wasser, auflöslich zeigte. Im Jahre 1807 stellte BERZELIUS die erste ausführliche Analyse der Galle an, und zeigte, dass die durch Schwefelsäure aus der Galle gefällte harzartige Substanz, nachdem vorher aus der Galle der Gallenblasenschleim durch Essigsäure, die nachher keine Fällung weiter hervorbringt, entfernt worden war, zwar in der einen Ueberschuss von Schwefelsäure oder einer andern Mineralsäure enthaltenden Flüssigkeit unlöslich sei, dass dieselbe aber, wenn ihr durch Digestion mit kohlensaurem Baryt oder kohlensaurem Bleioxyde die Schwefelsäure entzogen worden, wieder in Wasser löslich werde mit dem gewöhnlichen Geruche und Geschmacke der Galle. Diese bittere Substanz bezeichnete BERZELIUS als den hauptsächlichsten Bestandtheil der Galle und nannte sie Gallenstoff.

Bald darauf unternahm THENARD die Analyse der Galle nach einer andern Methode. Die Galle wurde mit wenig verdünnter Salpetersäure vermischt, die Flüssigkeit von dem Niederschlage abfiltrirt, und ein Gemenge von neutralem und von basischem essigsauren Bleioxyde so lange hinzugemischt, als noch ein Niederschlag entstand. Dieser bildete eine pflasterähnliche Masse, welche mit Wasser gut ausgewaschen, und woraus nachher durch Salpetersäure das Bleioxyd ausgezogen wurde. Es blieb ein grüner harzartiger Körper zurück, der in Alkohol löslich, in Wasser wenig löslich war, und welchen THENARD Gallenharz nannte. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde hierauf so lange mit Bleiessig vermischt, als noch ein Niederschlag entstand, welcher zwar dem ersteren ähnlich, aber gelb und weicher war. Er wurde in verdünn-

Digitized by Google

ter Essigsäure aufgelöst, durch Schwefelwasserstoffgas das Bleioxyd daraus entfernt, und die abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne abgedunstet. Es blieb eine in Wasser und Alkohol lösliche extractartige Substanz zurück, die einen süsslich-bittern Geschmack hatte und den Namen Pikromel (von πικρὸς, bitter, und μέλι, Honig) erhielt. In einer wässrigen Lösung dieses Pikromels löste sich das Gallenharz auf, und gab damit eine bittere Flüssigkeit, regenerirte Galle, als deren hauptsächlichste Bestandtheile demnach Pikromel und Gallenharz bezeichnet wurden, welches letztere der Galle die grüne Farbe ertheilt.

Im Jahre 1828 machte Leop. Gmelin eine sehr ausführliche Arbeit über die Galle bekannt, deren Analyse nach beiden Methoden ausgeführt worden war. Gmelin fand, dass der nach Berzelius durch Schwefelsäure ausgefällte Gallenstoff, der zur Entfernung der Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt digerirt worden war, beim Verbrennen Baryterde hinterliess, woraus also folgte, dass das Alkali der Galle gegen Baryterde ausgetauscht worden war. Gmelin gab der Ansicht Thenard's den Vorzug, dass die Galle aus Gallenharz und einem eigenen süsslich bittern Stoffe, den er Gallenzucker nannte, bestehe, welcher letztere die grösste Menge ausmacht. Ausserdem wurden eine grosse Menge anderer Bestandtheile erhalten, von denen jedoch viele später nicht als Educte, sondern als Producte erkannt worden sind.

Berzelius' Analyse hatte folgende einfache Zusammensetzung der Galle ergeben: Gallenstoff (Fett mit einbegriffen) 8,00, Gallenblasenschleim 0,30, Natron, verbunden gewesen mit dem Gallenstoffe 0,44, Kochsalz, milchsaures Alkali und extractähnliche Stoffe 3,74, phosphorsaures Natron, phosphorsaure Kalkerde und Spur eines in Alkohol unlöslichen Thierstoffes 0,44, Wasser 90,44. Nach der Analyse von Thenard besteht die Galle aus 3,00 Gallenharz, 7,54 Pikromel, 0,50 eigener gelber Substanz, Ursache der Farbe der Galle, 0,50 Natron, 0,25 phosphorsaures Natron, 0,40 Kochsalz, 0,40 schwefelsaures Natron, 0,45 schwefelsaure Kalkerde, Spur von Eisenoxyd und 87,56 Wasser.

Demarcay, der sich 1838 in Liebig's Laboratorium mit Untersuchung der Galle beschäftigte, zeigte zunächst, dass mehrere der von Gmelin aufgefundenen Gallenbestandtheile nicht Educte, sondern Producte der Analyse seien, und gab, auf die Resultate seiner Untersuchung gestützt, der ältesten Ansicht den Vorzug, dass nämlich die Galle ein Natronsalz von einer harzartigen Säure enthalte, welche letztere in Wasser schwer löslich, und aus der Galle durch Mineralsäuren, nicht durch Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure, fällbar sei; diese Säure nannte er Choleïnsäure.

Berzelius fand sich durch diese verschiedenen Angaben zu einer neuen Untersuchung der Galle veranlasst. Ochsengalle wurde im Wasserbade bis zur Trockne abgedampft, die trockne Masse zu Pulver gerieben, und dieses 2—3 Mal mit wasserfreiem Aether ausgezogen, welcher alles Fett auszieht, das nicht mit Alkali zur Seife verbunden ist. Wird dann das Pulver in wasserfreiem Weingeiste aufgenommen, so bleiben nur Schleim, Kochsalz und andere in Alkohol unlösliche Thierstoffe und Salze zurück, wogegen eine Verbindung des bittern Bestandtheils der Galle mit Alkali, ölsaures und margarinsaures Alkali, der Farbestoff der Galle in einer ähnlichen Verbindung u. s. w. aufgelöst werden. Wird die von dem Rückstande abfiltrirte Auflösung mit einer wässrigen Lösung von Chlorbaryum versetzt, so scheidet der Stoff mit Baryterde verbunden als Niederschlag aus, welcher der Galle ihre grüne Farbe giebt, das Biliverdin. Wird dann Barytwasser zugesetzt, so entsteht ein Niederschlag, welcher neben Biliverdin den rothgelben Farbestoff der Galle, das Bilifulvin, an Baryterde gebunden, enthält. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit enthält freie Baryterde, welche durch hineingeleitete Kohlensäure ausgefällt wurde, die hier-

Digitized by Google

von wieder abfiltrirte Flüssigkeit wurde im luftleeren Raume bis zur Trockne abgedunstet, und die trockne Masse wieder in wasserfreien Weingeist aufgenommen, wobei neugebildetes Kochsalz und Chlorbaryum zurückblieben. Aus der filtrirten spirituösen Auflösung wurden durch Schwefelsäure die Basen, Natron, Baryterde, Ammoniak, als in Weingeist unlösliche schwefelsaure Salze, ausgefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit frisch gefälltem, noch feuchtem, kohlensaurem Bleioxyde vermischt, und aus einer Retorte der Weingeist grösstentheils abdestillirt, wobei sich das Bleioxyd mit der Schwefelsäure und den fetten Säuren verbindet. Die rückständige, blassgelbe, von dem Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält jetzt Bleioxyd aufgelöst, welches durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt wird, worauf man die vom Schwefelbleie abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Trockne abdunstet. Man bekommt eine gelbliche, klare, gesprungene Masse, welche im luftleeren Raume bis 100—110° C. erhitzt ihr rückständiges Wasser fahren lässt, und dann eine weisse, blasige und aufgeschwollene Masse giebt, die schnell pulverisirt und mit Aether ausgezogen wird, welcher die frei gemachten fetten Säuren aufnimmt. Das zurückgebliebene Pulver, im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, ist der reine Gallenstoff. Derselbe ist geruchlos, schmeckt bitter wie Galle, bläht sich in der Hitze auf, wird halbflüssig, entzündet sich, und brennt mit russender harzähnlicher Flamme. Bei der trocknen Destillation giebt er ammoniakalische Producte. An der Luft zieht er Feuchtigkeit an, ohne zu zerfliessen. In Wasser und Alkohol löst er sich leicht und nach allen Verhältnissen auf; in Aether ist er unlöslich. Der Gallenstoff röthet Lackmus, zersetzt die kohlensauren Salze, und verbindet sich mit den Basen zu Salzen, die nach dem Eintrocknen extractähnlich werden.

Hiernach liesse sich annehmen, dass dieser Bestandtheil als eine eigenthümliche schwache Säure zu betrachten sei, die in der Galle mit Alkali gesättigt wäre, und dass dieses Salz den charakteristischen Bestandtheil der Galle ausmache, allein BERZELIUS hält dieses Verhältniss nicht für so einfach. Wird dieser Körper nämlich mit fein geschlämmtem Bleioxyde digerirt, so bäckt dasselbe zu einer pflasterähnlichen Masse zusammen, und die davon abfiltrirte gelbliche Lösung, im Wasserbade zur Trockne abgedunstet, giebt einen gewöhnlich ganz bleifreien Rückstand, der in wasserfreiem Alkohol löslich ist. Diese Lösung schmeckt bitter wie Galle, verändert die Farbe des Lackmuspapiers nicht, und lässt, im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedunstet, einen klaren, durchscheinenden, in kleinerer Masse fast ganz farblosen Körper zurück, den BERZELIUS mit dem Namen Bilin bezeichnet.

Das Bilin bildet eine klare, farblose oder schwach gelbliche, weiche Masse, ist geruchlos, aber von bitterm Geschmacke, der zugleich etwas unbestimmt Süssliches hat. In höheren Temperaturgraden verhält es sich wie der Gallenstoff. Es ist im Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich, in Aether aber unlöslich. Es ist neutral. Das Bilin besitzt eine grosse Neigung, metamorphosirt zu werden, und einen sauren Körper zu bilden, besonders wenn seine Lösung in Wasser im Wasserbade abgedunstet wird, so dass es kaum in fester Form völlig unverändert erhalten werden kann. Durch Säuren wird die Auflösung des Bilins in Wasser nicht gefällt, selbst nicht durch Eichengerbesäure, aber seine Neigung, metamorphosirt zu werden, wird durch dieselben ausserordentlich beschleunigt, wenn ihre Wirkung zugleich durch Wärme unterstützt wird. Die Mineralsäuren übertreffen in dieser Beziehung die Pflanzensäuren bedeutend; die ersteren metamorphosiren das Bilin vollständig, so dass nichts unverändert übrig bleibt; die letzteren bewirken nur eine unvollständige Metamorphose, die jedoch viel weiter geht, als die, welche nur Wasser und Wärme

Digitized by Google

hervorbringen. Die Producte der Metamorphose werden durch die Mineralsäuren grösstentheils ausgefällt, wogegen durch Pflanzensäuren ihre Löslichkeit in Wasser nicht aufgehoben oder verhindert wird. Bei dieser Metamorphose zerfällt das Bilin in mehrere Körper. Einige Zeit mit Salzsäure gekocht zerfällt es, wie DEMARCAY gezeigt hat, in eine harzartige Substanz und in Taurin, die auch aus der von dem Schleime durch wenig Salzsäure befreiten Galle unmittelbar erhalten werden. Das Taurin löst sich auf, wenn nach dem Abgiessen der sauren Flüssigkeit und Abspülen des abgesetzten Körpers mit ein wenig kaltem Wasser dieser mit lauwarmem Wasser ausgezogen wird. Die saure Flüssigkeit wird abgedunstet; man lässt daraus das Kochsalz sich absetzen, vermischt mit der 5 bis 6fachen Gewichtsmenge heissen Alkohols und lässt erkalten, wobei das Taurin in strahligen Krystallen anschiesst. Nach 24 Stunden wird der Alkohol von den Krystallen abgegossen, die man durch Waschen mit ein wenig Alkohol von der sauren Mutterlauge befreit, und in kochendem Wasser bis zur Sättigung auflöst, worauf beim Erkalten das Taurin in grossen und regelmässigen Krystallen anschiesst.

Der abgesetzte harzartige Körper enthält nach BERZELIUS drei verschiedene Substanzen, das Dyslysin (von δύς, schwer, und λύσις, Lösung), die Fellinsäure (von *Fel*, Galle) und die Cholinsäure (von χολή, Galle).

Die pflasterähnliche Masse, welche aus dem Gallenstoffe durch Bleioxyd erhalten worden, enthält Fellinsäure und Cholinsäure mit Bilin in zwei Verhältnissen chemisch verbunden. Bei diesen Verbindungen spielt die Cholinsäure eine untergeordnete Rolle, und daher nennt BERZELIUS die mit den Säuren völlig gesättigte Bilinverbindung Bilifellinsäure.

Die Frage, ob diese Säuren schon in der Galle vorhanden, oder ob sie nur Producte von der durch das chemische Verfahren bewirkten Metamorphose der Galle sind? wird von BERZELIUS dahin beantwortet, dass die frische Galle schon Fellin- und Cholinsäure enthalte, dass die Metamorphose des Bilins in der Galle schon in dem lebenden Körper begonnen habe, dass diese aber nach ungleichen Umständen und ungleichen Veranlassungen ungleich weit vorgeschritten sei.

Die Galle wird aber auch durch lange Aufbewahrung, ohne dass andere chemische Agentien einwirken, verändert. Diese langsam fortschreitende Metamorphose der eingedickten Galle scheint nach BERZELIUS von derjenigen verschieden zu sein, welche durch Säuren hervorgebracht wird; sie erfolgt aber gleichfalls auf Kosten des Bilins, welches unaufhörlich vermindert wird. Ausser den oben beschriebenen Zersetzungsproducten hat BERZELIUS in einer 8 Monate lang aufbewahrten, so weit eingedickten Galle, dass sie einen dicken grünlichbraunen Syrup bildete, noch zwei andere Körper gefunden, die er Cholansäure und Fellansäure genannt hat.

LIEBIG hat ebenfalls eine Analyse der Galle ausgeführt, aus der sich ihm die einfache Ansicht ergab, dass die von Schleim, Fett und Farbestoff befreite Galle gallensaures Natron sei, und dass THENARD'S Pikromel, KEPP'S Gallensäure, DEMARCAY'S Choleïnsäure und BERZELIUS' Bilifellinsäure, und die neben dem Natron im Bilin vorhandene organische Substanz, sämmtlich im Wesentlichen dieselbe organische Säure sind, welche aber wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit schwierig rein darzustellen ist. In dieser mangelhaften Reinheit der bisher erhaltenen Körper liegt der Grund, dass die von ihren Darstellern angegebenen Eigenschaften im Einzelnen von den Eigenschaften der reinen Gallensäure abweichen. In diesem Sinne haben THEYER und SCHLOSSER (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1844. XLVIII. 77.) die Untersuchung der Galle weiter fortgesetzt.

Reine Galle. Ganz frische, durch Leinwand geseihte, und durch Abdampfen eingedickte Ochsengalle wird mit gewöhnlichem Alkohol in der Kälte ge-

Digitized by Google

löst, und so viel Alkohol zugesetzt, bis durch weiteren Zusatz keine Trübung mehr entsteht. Die von dem gefällten Gallenschleime abfiltrirte Flüssigkeit wird bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden lang mit Beinschwarz unter öfterem Umschütteln behandelt, wieder filtrirt, von dem farblosen Filtrate der Alkohol abdestillirt, der syrupsdicke Rückstand wiederholt mit Aether geschüttelt, bis dieser nichts mehr aufnimmt, und endlich im Wasserbade zur Trockne gebracht. Der gepulverte Rückstand ist dem Mimosengummi ähnlich, ohne Farbe, ohne merkliche alkalische Reaction, in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich. Beim Verbrennen giebt er eine an Kochsalz und kohlensaurem Natron reiche Asche. Er schmeckt bitter, nachher süsslich, und der Staub reizt zum Husten und Niesen. Die wässrige Lösung wird durch Essigsäure und Oxalsäure nicht verändert, Salzsäure fällt eine harzige Masse, und die Flüssigkeit enthält dann Natron; salpetersaures Silberoxyd giebt einen weissen, pflasterartigen, schnell braun werdenden, Eisenchlorid einen braunrothen schmierigen, Zinnchlorid einen weissen Niederschlag. Neutrales essigsaures Bleioxyd giebt einen weissen Niederschlag, und in der abfiltrirten Flüssigkeit erzeugt basisch essigsaures Bleioxyd auch noch eine Fällung; die Bleiniederschläge sind in Alkohol löslich. Barytwasser, Barytsalze, Kalkwasser und Quecksilberchlorid geben keine Niederschläge. Die bei + 100° C. getrocknete Galle besteht aus 58,00 Kohlenstoff, 8,09 Wasserstoff, 3,62 Stickstoff, 20,65 Sauerstoff, 6,08 Natron und 3,56 Chlornatrium.

Wird eine Lösung reiner Galle in vielem Wasser in verdünnten Bleiessig eingetragen, so jedoch, dass die Flüssigkeit immer alkalisch bleibt, das Ganze erwärmt und umgerührt, so erhält man gallensaures Bleioxyd als einen zähen, pflasterartigen Niederschlag. Die von der Flüssigkeit abgesonderte Masse wird so lange mit Wasser malaxirt, bis dieses weder Blei noch Natron mehr aufnimmt, dann in kochendem Wasser seifenartig zertheilt, und mit krystallisirtem kohlensauren Natron unter stetem Umrühren so lange erwärmt, bis alles Bleioxyd als kohlensaures abgeschieden ist. Das Filtrat wird zur Trockne gebracht, dann in wasserfreiem Weingeiste aufgenommen, wobei der Ueberschuss des kohlensauren Natrons ungelöst bleibt, und die abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft. Der Rückstand gleicht dann in Farbe, Geruch, Geschmack und Verhalten zu Reagentien der reinen Gallensubstanz vollkommen, und der einzige Unterschied besteht nur darin, dass Salzsäure in der wässrigen Lösung schneller einen Niederschlag giebt, und dass auch Essigsäure im Ueberschusse in der Wärme ebenfalls eine in Alkohol lösliche Fällung hervorbringt. Dieses gallensaure Natron unterscheidet sich von der Galle nur durch den Mangel des Kochsalzes und ein etwas schwächeres Gebundensein der Bestandtheile. Die Zusammensetzung ist ganz dieselbe.

Ganz rein wird die Gallensäure durch folgendes Verfahren erhalten. Die gereinigte Galle wird in wenig Wasser gelöst, und ohne Erwärmung mit Bleiessig gefällt, der pflasterartige Niederschlag sogleich gewaschen, in schwach erwärmtem Alkohol gelöst und filtrirt, dann durch das Filtrat so lange Schwefelwasserstoffgas geleitet, bis alles Blei gefällt ist; es bäckt hierbei etwas zusammen, was man durch Zugiessen von mehr Alkohol leicht vermeidet. Man erwärmt ganz schwach eine halbe Stunde lang, und filtrirt, wodurch das Schwefelblei vollkommen entfernt wird. Ein schwaches Erwärmen ist hierbei jedenfalls nothwendig, indem sonst das Schwefelblei mit durchs Filtrum geht. Diese Flüssigkeit, die nun vollkommen frei von Natron und Kochsalz ist, lässt man einige Zeit ruhig stehen, wobei sich noch etwas Schwefel abscheidet, und filtrirt nochmals, was auch später beim Eindampfen zur Sicherheit einige Male wiederholt werden kann. Die ganze Operation ist in einem halben Tage been-

Digitized by Google

digt, und durch die Einfachheit derselben jede Zersetzung ausgeschlossen. Beim Eindampfen darf die Flüssigkeit höchstens auf eine Temperatur von 60° C. = 48° R. kommen; am besten gelingt es, wenn man die ganze Flüssigkeit über Schwefelsäure im luftleeren Raume zur Trockne bringt. Dampft man im Wasserbade ab, nämlich in kochendem Wasser, so findet immer dabei schon eine Zersetzung statt, die Substanz löst sich nicht mehr klar, sondern etwas milchig in Wasser auf.

Die nach dieser Methode dargestellte Gallensäure stellt im trocknen zerriebenen Zustande ein ganz weisses Pulver dar, hat im Aussehen die meiste Aehnlichkeit mit gepulvertem Sandarak, ist äusserst hygroscopisch, längere Zeit bei der Temperatur des kochenden Wassers gehalten bräunt sie sich, bei etwas höherer Temperatur schmilzt sie, bläht sich auf, und verbrennt mit starkem Rauche; die Kohle hinterlässt keinen Rückstand. Sie löst sich nicht in Aether, jedoch leicht und vollständig in Alkohol, eben so in Wasser, und stellt so eine farblose, klare Flüssigkeit dar von bitterm, zusammenziehendem Geschmacke, stark saurer Reaction, wird durch Essigsäure und Oxalsäure nicht verändert, Salzsäure bringt darin einen weissen harzigen Niederschlag hervor, der durch Abgiessen der Salzsäure und Abspülen mit Wasser wieder in Wasser lösbar wird. Mit Salpetersäure gekocht scheidet sich eine Harzmasse ab. Kalkwasser bringt keinen Niederschlag hervor. Kocht man die Lösung mit Barytwasser, so tritt eine vollkommene Fällung ein, unter Entwickelung eines eigenthümlichen Leimgeruchs und unter Zersetzung der Säure. Mit kohlensauren Alkalien längere Zeit in Berührung gelassen, scheidet sich Kohlensäure aus, während sich das Alkali mit der Säure verbindet. Mit salpetersaurem Silberoxyde entsteht ein gelblicher, an der Luft braun werdender Niederschlag. Mit neutralem und basischem essigsauren Bleioxyde entstehen Niederschläge, die in Alkohol löslich sind. Eine Lösung der Säure in Wasser stark verdünnt erhält sich einige Tage ohne bemerkbare Veränderung. Als Pulver längere Zeit der Luft ausgesetzt erleidet sie eine Zersetzung, und löst sich nicht mehr vollkommen in Wasser. Eine alkoholische Lösung längere Zeit aufbewahrt bildet ein weisses Sediment, das in Wasser gelöst und verdunstet in nadelförmigen Krystallen anschiesst und Taurin ist. Ihre elementare Zusammensetzung kommt mit der der Galle gänzlich überein, sie ist aber Hydrat.

Pettenkofer hat an der Gallensäure ein sehr charakteristisches Verhalten beobachtet. Wird Gallensäure, der man etwas Zucker zugesetzt hat, mit concentrirter Schwefelsäure gefällt, und von dieser so lange zugesetzt, bis sich die Gallensäure wieder zu lösen beginnt, wobei sich das Gemenge bedeutend erwärmt, so nimmt die Flüssigkeit eine tief violette Färbung an, ähnlich der des übermangansauren Kali's. Diese Färbung tritt nicht mit Gallensäure allein ein, sondern nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zucker, welcher eben so wenig für sich allein durch Schwefelsäure diese Färbung erhält.

Plattner hatte angegeben, dass er die Galle im krystallisirten Zustande erhalten habe. Verdeil (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1846. LIX. 344.) hat, diese Angabe bestätigend, hierzu eine einfache und sichere Methode angegeben. Frische Ochsengalle wird im Wasserbade zur Trockne abgedampft, und der Rückstand mit ungefähr 20 Th. absoluten Alkohols behandelt, wobei der Gallenblasenschleim ungelöst zurückbleibt, das gallensaure Natron aber sich mit Leichtigkeit auflöst. Die Alkohollösung wird abfiltrirt und mit Thierkohle behandelt, wodurch sie vollkommen farblos wird. Zu dieser farblosen Lösung wird vorsichtig Aether nur so lange zugesetzt, bis sie eben anfängt, milchig trübe zu werden, worauf man das Gefäss sorgfältig verschlossen der Ruhe überlässt. Nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation, und das gallensaure Natron setzt sich in feinen

Digitized by Google

Spiesschen, die sich zu concentrischen Gruppen vereinigen, an den Wänden des Gefässes ab. Nach 24 Stunden giesst man die Flüssigkeit von den Krystallen ab, sammelt dieselben auf einem Filtrum, wäscht sorgfältig mit alkoholfreiem Aether ab, und trocknet über Schwefelsäure. Es ist zur Gewinnung von Krystallen von grosser Wichtigkeit, die Lösung des gallensauren Natrons in absolutem Alkohol von der oben angegebenen Concentration zu nehmen. Nimmt man die Lösung concentrirter, so wird dieselbe bedeutend schneller durch Zusatz von Aether trübe, aber ohne dass sie Krystalle bildet; setzt man mehr Aether zu, so schlägt sich die Galle in amorphem Zustande als eine schmierige Masse nieder. Die erhaltenen Krystalle sind noch bedeutend durch Kochsalz verunreinigt. Die Beseitigung dieser Verunreinigung ist ziemlich schwierig. Das Kochsalz ist selbst in absolutem Alkohol neben Galle bei gewöhnlicher Temperatur nicht ganz unlöslich, es löst sich aber keine Spur davon auf bei einer durch eine Kältemischung hervorgebrachten niederen Temperatur. Hierdurch kann die Substanz ganz rein von Kochsalz erhalten werden. Die Elementaranalyse gab für die reine Säure folgende Formel: $C^{44}H^{40}NSO^{9}$ = 5193; Kohlenstoff 64,33, Wasserstoff 9,59, Stickstoff 4,53, Schwefel 4,44, Sauerstoff 17,44. Das gallensaure Natron enthält 1 Aeq. oder 7,45 Proc. Natron.

Schlieper (ebend. LX. 109.) hat die Galle einer *Boa anaconda* analysirt, und sie zusammengesetzt gefunden aus 58,17 Kohlenstoff, 8,46 Wasserstoff, 3,41 Stickstoff, 6,31 Schwefel und 11,52 Aschenbestandtheile. S. = 87,87.

Farbestoffe der Galle. Wird eine Alkohollösung von eingetrockneter Galle mit einer Lösung von Chlorbaryum in kleinen Portionen unter Umschütteln vermischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, so erhält man, wie bereits oben angegeben worden, einen dunkelgrünen Niederschlag, der auf ein Filtrum gesammelt, und hier erst mit Alkohol und darauf mit Wasser ausgewaschen wird. Der Niederschlag wird noch feucht mit verdünnter Salzsäure übergossen, welche die Baryterde auszieht, und Biliverdin, nach Berzelius, zurücklässt. Es ist noch mit wenig Fett vermischt, welches man mit Aether auszieht, in dem sich jedoch auch ein kleiner Antheil des Biliverdins auflöst. Das Zurückbleibende wird mit kaltem wasserfreien Alkohol behandelt, welcher sich grünbraun färbt, indem er Biliverdin mit einem noch nicht näher bestimmten Thierstoffe auflöst, und einen grünen, in kaltem Alkohol unlöslichen Rückstand zurücklässt. Wird dieser in warmem Alkohol aufgelöst, und die Auflösung in der Wärme abgedampft, so bildet er einen glänzenden, durchscheinenden, dunkelgrünen Ueberzug.

Das Biliverdin, Gallengrün, ist pulverförmig, in seinem Farbetone etwas variirend, geruch- und geschmacklos; beim Glühen wird es zerstört, ohne zu schmelzen, und ohne ammoniakalische Producte zu liefern, aber mit Zurücklassung von vieler poröser Kohle. In Wasser ist es unlöslich, von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es leicht mit grüner Farbe aufgelöst, und daraus durch Säuren in dunkelgrünen Flocken gefällt. Mit andern Basen kann es durch doppelte Wahlverwandschaft verbunden werden. Von Alkohol wird es aufgelöst, aber in geringer Menge, und daraus nicht durch Wasser gefällt; die Lösung wird durch Wasser klar gelblichgrün. In einer concentrirten Alkohollösung ist es beim Durchsehen fast roth. Von Aether wird es auch aufgelöst, meistentheils mit rother Farbe; die Lösung ist tief gefärbt, enthält aber sehr wenig. Es verbindet sich auch mit Fett, welches davon grün wird, und färbt unter günstigen Umständen verschiedene Thierstoffe grün oder gelb, wozu eine äusserst geringe Menge Biliverdin erfordert wird. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird es mit schöner grüner, und von concentrirter Essigsäure mit rother Farbe aufgelöst; es ist darin sehr leicht löslich. Salpetersäure fällt das Biliverdin aus seiner Verbindung mit Alkalien gleich wie andere Säuren; kommt ein Ueber-

Digitized by Google

schuss von Salpetersäure hinzu, so wird es allmählig zerstört, und die Lösung gelb.

In der Galle, auch vom Menschen, kommt aber noch eine gelbe Substanz aufgeschlämmt vor, die leicht Ursache zu Verhärtungen wird und eine eigenthümliche Classe von Gallensteinen ausmacht, die beim Ochsen und andern Thieren vorkommen. Ein solcher Ochsen-Gallenstein, von Leop. Gmelin untersucht, liess sich leicht zu einem rothbraunen Pulver zerreiben. Kochender Alkohol zog daraus nur wenig Fett aus und färbte sich gelb. Aetzendes Ammoniak löste eine geringe Menge davon auf; das beste Lösungsmittel war Aetzkalilauge. Die durch Digestion erhaltene Auflösung war hellgelb, und an der Luft durch Absorption von Sauerstoff grünlichbraun. Mit Salpetersäure übersättigt giebt die Auflösung eine charakteristische Reaction; setzt man nicht zu viel Säure auf einmal hinzu, indem man wohl ummischt, so wird die Flüssigkeit zuerst grün, darauf blau, violett und zuletzt roth, und diese Farbenveränderung geht innerhalb weniger Secunden vor sich. Nach einer Weile verschwindet auch die rothe Farbe, die Flüssigkeit wird gelb und die Eigenschaften des Farbestoffes haben sich nun gänzlich verändert. Es bedarf nur einer sehr geringen Menge Farbestoffs, um diese Reaction deutlich bemerkbar zu machen, und sie tritt nicht allein mit Galle ein, sondern auch mit Blutwasser, Chylus, Urin und andern Flüssigkeiten, wenn sie bei der Gelbsucht eine gelbe Farbe angenommen haben. Fügt man solchen thierischen Flüssigkeiten etwas Salpetersäure hinzu, so tritt an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten die angegebene Farbennüancirung von Grün, Blau, Violett und Roth sehr deutlich hervor, allmählig in Gelb verschwindend, wodurch die Gegenwart der Galle in diesen Flüssigkeiten nachgewiesen werden kann. Scherer (Annal. d. Chem. und Pharm. 1845. LIII. 377) hat aus gallehaltigem menschlichen Harne diesen Farbestoff abgeschieden und die Eigenschaften desselben im Ganzen mit den angegebenen übereinstimmend gefunden. Wird die Auflösung des Farbestoffes in Aetzkali mit Salzsäure versetzt, so scheiden dicke dunkelgrüne Flocken aus und die Flüssigkeit zeigt nachher nur einen schwachen Stich ins Grüne. Der niedergeschlagene Farbestoff löst sich, nach dem Auswaschen und Trocknen in Salpetersäure mit rother Farbe, ohne Blau oder Violett dazwischen, auf und die rothe Farbe geht bald in die gelbe über. Der durch Salzsäure bewirkte dunkelgrüne Niederschlag löst sich jetzt sehr leicht und mit grasgrüner Farbe sowohl in Ammoniak als in Kali auf. Die Ursache der in der Galle oft vorgehenden Farbenveränderungen von Gelb in Braun und Grün scheint auf einer Oxydation des Farbestoffes zu beruhen, wobei er von Gelb in Grün übergeht und dadurch in Alkali leichter löslich wird. Galle mit einer Säure versetzt und in Berührung mit der Luft gelassen, wird nach einigen Tagen völlig grün.

Bilifulvin. Wenn die Alkohollösung der Galle mit Chlorbaryum ausgefällt worden, so erzeugt in der von dem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit Barytwasser einen neuen Niederschlag, der im ersten Augenblicke braun ist, aber seine Farbe verändert und grün wird, worauf er braun und am Ende braungelb niederfällt. Wird er auf ein Filter genommen, hier zuerst mit Alkohol und darauf mit Wasser gewaschen, so löst sich in diesem ein grosser Theil auf und es bleibt auf dem Filtrum Bilinardin-Baryt zurück. Die durchgegangene Flüssigkeit, mit Bleizuckerlösung versetzt, lässt einen dunklen, graugrünen Niederschlag fallen, wird rothgelb und giebt, hiervon abfiltrirt, mit Bleiessig einen Niederschlag, der, wenn er zu Boden gesunken ist, sich aus zweien gemischt zeigt, von welchen der eine rothgelb und schwer ist, daher zu unterst liegt, der andere gelblich und leicht ist und daher obenauf liegt, die jedoch nicht gut mechanisch sich abscheiden lassen. Wird dieser Niederschlag abfiltrirt, gewa-

Digitized by Google

schen und darauf durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man eine gelbe Lösung, die abgedunstet ein rothbraunes Extract zurücklässt. Wird dieses in Alkohol aufgelöst und die Lösung der freiwilligen Abdunstung überlassen, so schiessen daraus zuerst kleine rothgelbe Krystalle an, um welche sich bei fortgesetzter Abdunstung ein braunrothes Extract bildet. Diese rothgelbe krystallisirte, jedoch nicht weiter untersuchte Substanz ist es, welche Berzelius Bilifulvin genannt hat.

Fette der Galle. Die Galle enthält Fette mehrfacher Art. Aus eingetrockneter Galle zieht Aether nicht verseiftes Fett, Serolin (das im Serum, Blutwasser, vorkommende Fett), Cholsterin und eine Portion von den fetten Säuren aus, ohne dass eine bemerkenswerthe Menge von den übrigen Bestandtheilen der Galle aufgenommen wird. Aber von den fetten Säuren bleibt viel mit Alkali verbunden zurück. Wird die Aetherlösung der freiwilligen Abdunstung überlassen, so bleibt zuletzt eine Masse von blättrigen Cholsterinkrystallen, getränkt mit einem flüssigen Fette, zurück. Wird sie mit schwachem kalten Alkohol ausgezogen, so löst sich viel von dem flüssigen Fette auf. Behandelt man dann das Zurückgebliebene mit stärkerem kalten Alkohol, so bleibt ein pulverförmiges Fett zurück, welches Serolin zu sein scheint, und aus der Lösung bekommt man während der freiwilligen Abdunstung Cholsterin in Krystallen.

Das Cholsterin, auch Gallenfett genannt, wird in der Regel zu den fetten Körpern gerechnet, Redtenbacher (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1846. LVII. 167) erinnert aber dagegen, dass wohl nur das Aussehen und die Krystallisirbarkeit aus Aether und Alkohol für jene Annahme zu sprechen scheine, wogegen es in allen übrigen Eigenschaften von den fetten Körpern sich ganz verschieden verhält. Es ist mehr dem Paraffin und Naphthalin ähnlich. Der Hauptcharakter der Fette, nämlich die Verseifbarkeit und die dadurch bedingte Bildung von fetten Säuren, fehlt ihm gänzlich, so dass es selbst durch schmelzendes Alkali nicht darein verwandelt wird. Scheint nun auch das Cholsterin im Organismus keine unbedeutende Rolle zu spielen, indem es sich in den Hauptflüssigkeiten desselben, im Blute, im Gehirne, in der Galle, so wie fast in allen krankhaften Secreten und Producten findet, so gehört es doch in chemischer Beziehung zu den indifferentesten Körpern; noch keinem Chemiker ist es gelungen, irgend eine Verbindung desselben mit einem andern Körper darzustellen. Selbst die Gallenfettsäure, welche Pelletier und Caventou durch Einwirkung der Salpetersäure auf Cholsterin erhalten haben wollen, hat von keinem andern Chemiker, und auch von Redtenbacher nicht, dargestellt werden können. Cholsterin steht also mit dem stickstofffreien Bestandtheile der Galle, aber nicht mit den Fetten im Zusammenhange.

Das Cholsterin, von Gren 1788 zuerst aus den Gallensteinen dargestellt, macht den Hauptbestandtheil dieser krankhaften Concretionen aus, aus denen man es auch am besten erhält. Man zerreibt Gallensteine zu Pulver, kocht dasselbe mit Alkohol aus und filtrirt siedend heiss. Beim Erkalten schiesst das Cholsterin in Blättern an. Man reinigt es durch Umkrystallisiren, oder auch durch Digeriren mit verdünnter Kalilauge, die andere Fette auszieht. Es bildet grosse, sehr dünne, perlmutterglänzende Krystallblätter. Es ist geschmack- und geruchlos und schwimmt auf Wasser. Es schmilzt bei + 137° C. = 109,6° R. und erstarrt wieder blättrig krystallinisch; ohne Luftzutritt ist es unverändert sublimirbar. An der Luft verbrennt es wie ein Fett. In Wasser ist es unlöslich, von kaltem Alkohol wird es nur wenig gelöst. 9 Th. siedender Alkohol von 0,84 spec. Gew. lösen 1 Th. Cholsterin auf; wasserfreier heisser Alkohol löst bedeutend mehr. 3,7 Th. Aether von + 15° C. = 12° R. lösen 1 Theil, und beim Siedepunkte 2,2 Th. Cholsterin auf. In Terpenthinöl ist es wenig löslich,

Digitized by Google

aber mit fetten Oelen lässt es sich zusammenschmelzen. Von kaustischen Alkalien wird das Cholsterin nicht verseift oder verändert. Von Schwefelsäure wird es zerstört. Seine elementare Zusammensetzung ist: $C^{37}H^{32}O$ = 3328,552; Kohlenstoff 84,998, Wasserstoff 11,998, Sauerstoff 3,004.

Salze in der Galle. Diese sind Kochsalz, Natron, ausser an Gallensäure auch an die fetten Säuren gebunden, Chlorkalium, schwefelsaures Alkali, phosphorsaures Natron, Kalkerde, Talkerde und Eisenoxyd, zuweilen auch schwefelsaure Kalkerde. In der Asche der Galle finden sich kohlensaures Natron, von dem gallensauren Natron herrührend, kohlensaure Kalkerde, welche letztere ein Product von der Umsetzung eines Theils des gebildeten kohlensauren Natrons mit dem bisweilen vorhandenen Gipse, daher ihre Anwesenheit nicht constant ist.

Zersetzungsproducte aus der Galle. Es ist schon oben erwähnt worden, dass die Galle, wenn sie einige Zeit lang mit Salzsäure gekocht wird, in eine harzartige Substanz, Demarcay's Cholοïdinsäure, und in Taurin zerfalle, welche beide nicht in der Galle vorhanden, sondern Zersetzungsproducte sind, denn Verdeil sah sie auch aus der reinen krystallisirten Galle hervorgehen. Neben der Cholοïdinsäure wird aber auch Dyslysin gebildet.

Cholοïdinsäure. Wenn Galle mit überschüssiger Salzsäure 3 bis 4 Stunden im Sieden erhalten und alsdann erkalten gelassen wird, so setzt sich auf dem Boden des Gefässes eine braune, feste, spröde, harzartige Masse ab. Durch Umschmelzen in heissem Wasser und Waschen mit kaltem, nachdem sie gepulvert worden, befreit man sie von anhängender Salzsäure, durch Waschen mit Aether von Fett. Die so dargestellte Cholοïdinsäure ist fest, zerreiblich, schmilzt erst über + 100° C., ist gelb, geruchlos, sehr bitter, äusserst wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, selbst verdünntem, fast unlöslich in Aether. Ihre Auflösungen röthen Lackmus; sie zersetzen schon in der Kälte die kohlensauren Alkalien, womit sie Salze bilden, die durch Wasser in schwer lösliche saure und lösliche basische zerlegt werden. Mit Erden und Metalloxyden giebt sie schwerlösliche Niederschläge. Durch Salpetersäure werden aus der Cholοïdinsäure neue Producte gebildet, welche Redtenbacher (Annal. d. Chem. und Pharm. 1846. LVII. 145) beschrieben hat. Die Zusammensetzung der Cholοïdinsäure ist: $C^{72}H^{56}O^{12}$; Kohlenstoff 74,4, Wasserstoff 9,4, Sauerstoff 16,2.

Taurin. Die saure Flüssigkeit, aus welcher sich die Cholοïdinsäure abgesetzt hat, wird abgedampft und, nachdem man das Kochsalz sich daraus hat absetzen lassen, mit der 5 bis 6fachen Gewichtsmenge heissen Alkohols vermischt, worauf man erkalten lässt und wobei das Taurin in strahligen Krystallen anschiesst. Nach 24 Stunden wird der Alkohol von den Krystallen abgegossen, die man darauf durch Waschen mit wenig Alkohol von der sauren Mutterlauge befreit und in kochendem Wasser bis zur Sättigung auflöst, worauf beim Erkalten das Taurin in grossen und regelmässigen Krystallen anschiesst.

Das Taurin, von Leop. Gmelin zuerst dargestellt, bildet farblose, durchsichtige, reguläre, sechsseitige Prismen mit 4 oder 6seitiger Zuspitzung. Die Krystalle knirschen zwischen den Zähnen und schmecken pikant, aber weder süss noch salzig. Sie reagiren weder sauer noch alkalisch und verändern sich selbst bei + 100° C. nicht an der Luft. 15½ Th. Wasser von + 12°C.=9,6°R. lösen 1 Th. Taurin auf; kochend heisses Wasser löst mehr davon auf, lässt aber beim Erkalten den Ueberschuss herauskrystallisiren. Kochender Alkohol von 0,835 löst nur $\frac{1}{573}$ seines Gewichts, absoluter Alkohol gar nichts davon auf. Das Taurin ist ein wenig veränderlicher Körper, so dass es selbst mit concentrirter Schwefelsäure gekocht und durch Abdampfen daraus unverändert wieder erhalten werden kann. Dass das Taurin ein stickstoffhaltiger Körper sei, hatte schon Gmelin gefunden, und Demarcay hatte die Zusammensetzung desselben

Digitized by Google

$C^4H^7NO^{10}$ angegeben, wonach es 63 Proc. Sauerstoff enthalten musste. Dieser grosse Sauerstoffgehalt, bei einem so wenig veränderlichen Körper eine auffallende Erscheinung, veranlasste REDTENBACHER (a. a. O.), das Taurin einer nochmaligen genauen chemischen Untersuchung zu unterwerfen, welche denn auch lehrte, dass das Taurin viel Schwefel enthalte. Seine wahre Zusammensetzung ist nämlich: $C^4H^7NS^2O^6$ = 1562,5; Kohlenstoff 19,2, Wasserstoff 5,6, Stickstoff 11,2, Schwefel 25,6, Sauerstoff 38,4.

Cholsäure. Dieselbe wird durch Kochen der Galle mit Kalilauge erhalten, welches 6 bis 8 Stunden fortgesetzt werden muss, so lange sich der unangenehme Geruch nach aus thierischen Substanzen erzeugtem Ammoniak entwickelt. Das entstandene cholsaure Kali wird durch Essigsäure zerlegt. Die Cholsäure ist farblos, durchsichtig, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser; die Lösungen röthen Lackmus und zersetzen kohlensaure Alkalien unter Aufbrausen. Sie ist nicht flüchtig, brennt mit russender Flamme unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes, schmeckt sehr bitter, aber der Galle nicht ähnlich.

Es ist nicht selten in ärztlicher Beziehung von Wichtigkeit, die Frage mit völliger Sicherheit beantworten zu können, ob bei einem krankhaften Zustande des Organismus in thierischen Flüssigkeiten, wie Harn, Serum u. s. w., Galle enthalten sei? Bei den Farbstoffen der Galle ist bereits die Prüfung hierauf mit Salpetersäure angegeben worden, um durch die entstehenden Farbennüancirungen den Farbestoff der Galle erkennen zu können. Man nahm nun dabei an, dass, wo Gallenfarbestoff vorkomme, auch der Hauptbestandtheil der Galle, das gallensaure Natron, vorhanden sein müsse. Dass dem aber nicht immer so sei, ersieht man schon daraus, dass der Gallenfarbestoff mit den Faeces entleert, die Galle selbst aber resorbirt wird. Diese wird aber durch das von PETTENKOFER beobachtete charakteristische Verhalten der Gallensäure (siehe oben) mit Sicherheit erkannt. Man schütte also einen kleinen Theil der auf Galle zu prüfenden Flüssigkeit in ein Probirgläschen, setze englische Schwefelsäure, etwa $\frac{1}{5}$ des Flüssigkeitsvolums, tropfenweise hinzu, wobei sich die Temperatur bedeutend erhöht. Das Zusetzen der Schwefelsäure geschehe jedoch so langsam, dass sich das Gemenge nicht viel über 62,5° C. = 50° R. erwärmt, weil sonst die Gallensäure zu weit umgewandelt wird. Hierauf bringe man 2—5 Tropfen einer Lösung gewöhnlichen Rohrzuckers, die auf 1 Th. Zucker 4—5 Th. Wasser enthält, hinzu und schüttle die ganze Flüssigkeit.

War Gallensäure, d. h. Galle, vorhanden, so wird die violettrothe Färbung, nach Verhältniss der vorhandenen Galle, stärker oder schwächer hervortreten. Hat man in festen oder breiartigen Massen Galle zu suchen, so kann man diese mit Weingeist ausziehen, den Auszug bis zu einem kleinen Volumen abdampfen und dann wie vorhin behandeln. Man darf nicht zu viel Zucker zusetzen, weil sonst die Farbe schwarzbraun wird. Enthält die zu prüfende Flüssigkeit Eiweiss, so ist es rathsam, dasselbe durch Coagulation zu entfernen, obwohl nur in sehr concentrirtem Zustande und beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Zucker eine ähnliche Färbung hervortritt. Enthält die Flüssigkeit sehr wenig Galle, so kann man sie im Wasserbade abdampfen, mit Weingeist ausziehen, den Auszug abdampfen und wie vorhin verfahren. Man kann diesen Auszug im halbweichen Zustande in ein Uhrglas bringen, nach dem völligen Erkalten mittelst eines Glasstabes Schwefelsäure und sehr wenig Zuckerlösung zusetzen, und es stellt sich sicher, wenn man das Gemisch einige Minuten ruhig stehen lässt, die Färbung ein, wenn auch nur eine Spur von Galle vorhanden gewesen ist. Die Stelle des Rohrzuckers kann auch durch Traubenzucker, Stärkemehl und alle jene Sub-

Digitized by Google

stanzen vertreten werden, die durch Schwefelsäure in Traubenzucker umgewandelt werden.

Kaum ist nöthig zu bemerken, dass man diese Prüfungsweise auch umgekehrt auf Zuckergehalt in thierischen Flüssigkeiten, wie Harn, Blutwasser etc., bei der Harnzuckerruhr, benutzen kann, indem man nun der auf Zucker zu prüfenden Flüssigkeit etwas aufgelöste Galle zusetzt und wie vorhin verfährt.

Ferro-Kali tartaricum. *Weinsteinsaures Eisenkali.*

(Globuli Tartari ferruginosi seu martiati pulverati. *Gepulverte Eisenweinstein- oder Stahlkugeln.*)

Nimm: *Eisenfeile einen Theil*
Gepulverten *rohen Weinstein vier Theile.*

Gemischt werden sie in einem irdenen Gefässe mit *gemeinem Wasser* befeuchtet, so dass eine breiartige Masse werde, welche unter öfterem Umrühren und wiederholtem Zugiessen des verdampften Wassers digerirt wird, bis sie gleichförmig und schwarz erscheint und ein kleiner Theil davon in Wasser mit grünlich schwarzer Farbe aufgelöst wird. Sie werde an einem mässig warmen Orte hingestellt und die trockne Masse in ein grobes Pulver gebracht. Bewahre es in einem gut verschlossenen Gefässe auf.

Es sei ein Pulver von graugrünlicher Farbe.

Einen Eisenweinstein beschrieb zuerst ANGELUS SALA im Anfange des 17. Jahrhunderts; die Stahlkugeln scheinen zuerst in der Mitte des 18. Jahrhunderts bereitet worden zu sein. Die ältere Bereitungsweise bestand darin, dass 4 Th. roher Weinstein und 1 Th. Eisenfeile mit einander gekocht, die Auflösung bis zur Salzhaut abgeraucht und die durchs Abkühlen erhaltenen grünlichen, nur wenig Eisen enthaltenden Krystalle getrocknet und aufbewahrt wurden. Nach verschiedenen vorgeschlagenen Verbesserungen stellte BUCHOLZ genaue Versuche an und machte im Jahre 1811 das hier vorgeschriebene Verfahren bekannt. Er wies (TROMMSD. J. XX. 1. S. 40) nach, dass die freie Weinsäure des Weinsteins das Eisen veranlasse, sich auf Kosten eines Theils Wasser unter Entbindung von Wasserstoffgas zu oxydiren, dass hierdurch weinsaures Eisenoxydul gebildet werde, dass dieses aber eine schwer auflösliche Verbindung sei. Mit Feuchtigkeit und Luft aber in Berührung stehend, habe diese Verbindung die Eigenschaft, sehr schnell mehr Sauerstoff anzuziehen, ins Maximum der Oxydation überzugehen und dann die neutrale Doppelverbindung von weinsaurem Eisenoxyd und weinsaurem Kali darzustellen, aus welcher die sogenannten Stahlkugeln geformt werden. Man dürfe also weder zu viel Eisenfeile noch ein eisernes Geschirr anwenden, wodurch nämlich der Uebergang des weinsauren Eisenoxyduls in weinsaures Eisenoxyd verhindert wird.

Auf diese Versuche BUCHOLZ'S ist denn auch unser jetziges Verfahren gegründet, wozu, wenn man den Eisenweinstein im reinen Zustande bereiten will, Weinsteinkrystalle angewandt werden müssen. Man vermengt also in diesem Falle 4 Th. gereinigten Weinstein mit 1 Th. reiner Eisenfeile in einer Porzellanschale und macht mit Wasser einen dünnen Brei. Man setzt die Schale in ein warmes Sandbad, rührt die Masse öfters um, setzt, wenn sie eine steife Consistenz erlangt hat, wieder heisses Wasser hinzu und verfährt wie vorhin, wel-

Digitized by Google

ches Verfahren man so lange wiederholt, bis man keine Einwirkung der Stoffe mehr auf einander wahrnimmt und eine herausgenommene kleine Probe beim Erhitzen mit 6 Th. Wasser nicht mehr ein weisses Pulver, das schwer auflösliche weinsaure Eisenoxydul, absetzt, sondern sich fast völlig auflöst. Die Masse wurde dann, nach dem früher herrschenden Gebrauche, in Kugeln von 2 Loth Gewicht geformt und getrocknet. Hiervon schreibt sich der auch jetzt noch gebräuchliche Name „Stahlkugeln" her. Jetzt wird die Masse geradezu getrocknet und gepulvert.

Dieses Präparat ist eigentlich ein Doppelsalz aus weinsaurem Kali und weinsaurem Eisenoxyde, jedoch mehr oder weniger verunreinigt durch fremdartige Substanzen. Als reines Präparat hatte es die vorige Pharmakopöe aufgeführt unter dem Namen: *Tartarus ferruginosus seu martiatus*, *Tartarus chalybeatus*, *Tartarus kalico-ferricus*, und hierzu die Vorschrift gegeben, dass aus verdünnter Eisenchloridauflösung durch Aetzkalilauge frisch gefälltes und sorgfältig ausgewaschenes Eisenoxyd mit gereinigtem Weinsteine gemischt und auf die obige Weise behandelt werden sollte. Frisch gewaschenes und noch feuchtes Eisenoxydhydrat wird von freier Weinsteinsäure leicht zu einem auflöslichen Salze aufgelöst, und dasselbe erfolgt auch mit zweifach weinsaurem Kali, dem Weinsteine, $\dot{K}\bar{T} + \dot{H}\bar{T}$, wo das Wasser aus dem zweiten Atom Weinsteinsäure durch Eisenoxyd ersetzt wird, so dass in diesem Falle entstehen könnte $\dot{K}\bar{T} + \dddot{F}\bar{T}$, d. h. eine Verbindung von neutralem weinsauren Kali mit basischem weinsauren Eisenoxyde; letzteres Salz ist nämlich ein basisches, weil es nicht der Sättigungscapacität der Weinsteinsäure entspricht, welche 4 At. Sauerstoff in der Base voraussetzt, das Eisenoxyd aber 3 At. Sauerstoff erhält, welche demnach zu dem neutralen Salze auch 3 At. Weinsteinsäure, $\dddot{F}e\bar{T}^3$, erfordern. Die angegebene chemische Constitution des weinsteinsauren Eisenoxyd-Kali's erklärt auch das Verhalten desselben gegen chemische Agentien, namentlich gegen mineralische Säuren. Diese erzeugen nämlich in geringer Menge zu der Auflösung des Doppelsalzes hinzugefügt einen Niederschlag darin, der zwar an die Farbe des Eisenoxydhydrats erinnert, aber nicht dieses, sondern basisch-weinsteinsaures Eisenoxyd ist. Dieses ist nämlich nicht, wie das neutrale Salz, in Wasser auflöslich, und scheidet daher aus, wenn das weinsteinsaure Kali, mit dem es zu einem auflöslichen Doppelsalze vereinigt war, durch die stärkere Säure zersetzt wird, wobei zugleich die von dem Kali abgeschiedene Weinsteinsäure einen Theil des basischen Eisenoxydsalzes in neutrales, also in auflösliches, umwandelt, daher also nur ein Theil des ersteren niedergeschlagen werden kann. Aetzkali zu der Auflösung des Doppelsalzes hinzugesetzt, entzieht wahrscheinlich dem basischen Eisensalze etwas Weinsteinsäure, doch bleibt es in dieser Verbindung bei der gewöhnlichen Temperatur, wie es scheint, noch aufgelöst, denn die Auflösung färbt sich nur dunkelbraun; wird aber die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt, so entsteht ein voluminöser Niederschlag und das Eisen wird vollständig abgeschieden, und zwar, nach WACKENRODER, aus der verdünnten Auflösung fast ganz als Eisenoxydhydrat, aus der concentrirten aber aus Eisenoxyd und Eisenoxydul bestehend; in der Siedhitze entzieht nämlich das überschüssige Kali dem Eisenoxyde alle Weinsteinsäure. Ein ähnliches Verhalten zeigt das weinsaure Antimonoxyd-Kali (*Stibio-Kali tartaricum*).

Es ist bei der obigen Auseinandersetzung angenommen worden, dass der reine Eisenweinstein ein Doppelsalz aus Kali und Eisenoxyd mit Weinsteinsäure sei; die Annahme ist aber nicht streng richtig. WACKENRODER (Arch. d. Pharm.

Digitized by Google

1839. XXI. 65) fand, dass Eisenoxyd und Eisenoxydul gleichzeitig in dem Präparate enthalten seien, und SOUBEIRAN und CAPITAINE (Annal. d. Chem. und Pharm. 1840. XXXIV. 204) zeigten, dass, wenn man weinsaures Eisenoxyd-Kali, zur Bestimmung des Wassergehalts, bis 130° C. = 104° R. erhitzt, das Eisenoxyd unter Entwickelung von Wasser und Kohlensäure reducirt wird. Behandelt man das erhitzte Salz dann mit Wasser, so löst es sich nicht mehr klar auf, sondern es setzt sich eine dem zersetzten Antheile des Salzes entsprechende Menge einer schwarzen eisenhaltigen Materie ab. Diese Zersetzung erfolgt auch, wenn man eine Auflösung des Doppelsalzes im Sieden erhält; die Flüssigkeit entfärbt sich und es fällt weinsteinsaures Eisenoxydul nieder. Es ist daher räthlich, beim Abdampfen der Auflösung die Temperatur nicht über 50—60° C. = 40—48° R. steigen zu lassen.

WITTSTEIN (BUCHN. Repert. 1844. XXXVI. 362) hat es gleichfalls bestätigt gefunden, dass es kein reines weinsaures Eisenoxyd giebt, indem, wenn Weinsäure und Eisenoxyd zusammenkommen, ein Theil des letzteren zu Oxydul reducirt wird. Die Zusammensetzung des mit einem Ueberschusse von Eisenoxyd bereiteten (neutralen) Eisenoxyduloxyds entspricht der Formel $\dot{Fe}\bar{T} + 3\ddot{\dot{F}}e\bar{T}^3 + 12\dot{H}$. Der Sauerstoff aus dem zu Oxydul reducirten Oxyde entweicht frei, wenigstens konnte WITTSTEIN keine Producte auffinden, welche eine oxydirende Einwirkung des Sauerstoffs auf die Elemente der Weinsäure vermuthen liessen, auch keine Kohlensäure (also abweichend von SOUBEIRAN und CAPITAINE). Beim Kochen mit Wasser zerlegt sich das Salz in $\dot{Fe}\bar{T} + 3\ddot{\dot{F}}e\bar{T}^2$ und $3\bar{T}$, welche letztere aber einen Theil des basischen Salzes aufgelöst behält. Diese Untersuchungen sind von WITTSTEIN (ebend. XXXVII. 145) fortgesetzt worden. Hiernach löst das zweifach weinsaure Kali, der Weinstein, das Eisenoxyd in der Wärme vollständig auf; wendet man hierbei einen Ueberschuss von Eisenoxyd an, so wird basisches Salz gebildet. Auch wird etwas Oxyd zu Oxydul reducirt, und zwar ebenfalls nicht auf Kosten der Weinsäure, denn WITTSTEIN giebt die Zusammensetzung dieses basischen Salzes folgendermassen an: $4\dot{K}\bar{T} + \dot{Fe}\bar{T} + 3\ddot{\dot{F}}e\bar{T}$, so dass von der Weinsäure aus dem Weinsteine nichts verloren gegangen ist. Die Lösung dieses Salzes zersetzt sich beim Abrauchen nicht und es bildet im trocknen Zustande ein grünlich gelbes, luftbeständiges, in Wasser wieder vollkommen lösliches Pulver.

Wenn metallisches Eisen mit Weinstein und Wasser zusammengebracht wird, so tritt das zweifach weinsteinsaure Kali 1 Aeq. Säure an 1 Aeq. sich auf Kosten des Wassers unter Entwickelung von Wasserstoffgas bildendes Eisenoxydul ab; das jetzt neutrale weinsaure Kali bleibt mit einer geringen Menge weinsauren Eisenoxyduls aufgelöst, der grösste Theil des letzteren scheidet aber als ein weisses lockeres Pulver ab. Hiernach müssen eigentlich auf 1 Th. Eisen nicht 4, sondern 6 Th. Weinstein genommen werden, denn wenn 1 Aeq. Eisen, = 350, 1 Aeq. zweifach weinsaures Kali, = 2353, erfordert, so erfordert 1 Gewichtstheil Eisen eigentlich 6,7 Gewichtstheile Weinstein: 350 : 2353 = 1 : 6,7. Werden nun 4 Th. Weinstein genommen, so verwandelt sich das überschüssige Eisen theilweise in Aethiops, und der Rest desselben bleibt dem Präparate metallisch beigemengt. Das weinsaure Eisenoxydul, $2\dot{Fe}\bar{T}$, verwandelt sich nach und nach durch den Sauerstoff der Luft in basisch weinsaures Eisenoxyd, $\ddot{\dot{F}}e\bar{T}$, und verliert dabei die Hälfte seiner Säure, welche sich in flüchtige Producte verwandelt. Der Uebergang des Oxydulsalzes in Oxydsalz und der damit verbundene Verlust an Weinsteinsäure erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur lang-

Digitized by Google

sam, in der Wärme hingegen bedeutend rascher; niemals wird aber alles Oxydulsalz zu Oxydsalz. In dem Grade, als sich basisch weinsaures Eisenoxyd bildet, löst sich auch mehr weinsaures Eisenoxydul auf und die Masse färbt sich immer dunkler bis schwarz oder schwarzgrünlich. Ein Theil des basisch weinsauren Eisenoxyds bildet aber mit der grösseren Menge des noch vorhandenen weinsauren Eisenoxyduls und einem Theile weinsaurem Kali eine in Wasser unlösliche Verbindung. Die lösliche Verbindung enthält von der unlöslichen noch einen kleinen Theil aufgelöst, kann aber durch wiederholtes Abdampfen und Auflösen davon befreit werden. Die lösliche Verbindung ist $8\dot{K}\bar{T} + (\dot{F}e\bar{T} + 3\dot{\ddot{F}}e\bar{T})$, und es sind mithin 4 Aeq. Weinsäure verloren gegangen. Die schwarzgrünliche Farbe dieses Salzes, wodurch es sich von dem aus Eisenoxyd gebildeten unterscheidet, ist allein dem grössern Gehalte an weinsausem Kali zuzuschreiben. Nach dieser Formel WITTSTEINS für das aus metallischem Eisen und Weinstein dargestellte Doppelsalz, welches auf (Fe + 3E) 7 At. Eisen 8 At. Kali enthält, würde das richtige Gewichtsverhältniss des Eisens zu dem des Weinsteins 1 : 778, also beinahe 1 : 8 sein; denn (350 × 7 =) 2450 : (2353 × 8 =) 19064 = 1 : 7,78.

Das bisher für das reine Doppelsalz Angeführte gilt natürlich auch für das unreine Präparat, wie es für den Gebrauch zu Bädern aus rohem Weinsteine und Eisenfeile bereitet wird. Die sonst übliche Methode, die Masse in einem eisernen Grapen anzusetzen, ist unzweckmässig, weil durch die Berührung der Masse mit dem metallischen Eisen die Ueberführung des sich bildenden weinsauren Eisenoxyduls in Eisenoxyd verzögert und theilweise verhindert wird. Das Digeriren darf nur in gelinder Wärme geschehen, damit nicht das bereits gebildete weinsaure Eisenoxyd, dessen Auflöslichkeit die Güte des Präparats bedingt, zu Eisenoxyd reducirt werde, es muss aber so lange fortgesetzt werden, bis sich die möglichst grösste Menge des auflöslichen Doppelsalzes gebildet hat und die hierauf angestellte Probe ein genügendes Resultat giebt.

Ferro-Kalium cyanatum flavum. *Gelbes Cyaneisenkalium.*

(Kali ferruginoso-hydrocyanicum. Kali zooticum seu borussicum. *Blausaures Eisenkali.* Cyanuretum Kalii et Ferri cum Aqua.)

[Cyanetum Kalii et Cyanuretum Ferri cum Aqua. *Kaliumeisencyanür.*]

Meistentheils zusammenhängende, mit der Zeit an der Luft trübe werdende gelbe Krystalle, von einem süsslichen Geschmacke, in vier Theilen kalten und zwei Theilen heissen Wassers, in höchst rectificirtem Weingeiste aber gar nicht auflöslich, aus Kalium, Eisen, Cyan und Wasser bestehend. Es müssen die grösseren, nicht trüben Krystalle ausgesucht werden, welche von schwefelsaurem Kali und andern fremdartigen Substanzen völlig frei sind. Es wird in chemischen Fabriken bereitet.

Dieses Präparat chemischer Fabriken wird zur technischen Verwendung im Grossen durch Calcination thierischer (stickstoffhaltiger) Substanzen mit Alkalien in eisernen Gefässen, oder auch mit einem Zusatze von Eisen, Auslaugen der geschmolzenen Masse, Abdampfen und Reinigen durch Krystallisation dargestellt. Jetzt wird gewöhnlich zugleich die Fabrikation von Salmiak damit verbunden.

Digitized by Google

Bei dem Glühen getrockneter thierischer Substanzen, wie Blut, Horn, Klauen u. dergl., mit kohlensaurem Kali und Eisen treten Kohlenstoff und Stickstoff in einem solchen Verhältnisse zusammen, dass sie Cyan (vergl. Acidum hydrocyanatum) bilden, weil dieses ein Bestreben hat (disponirende Verwandschaft), mit Kalium, dessen Reduction aus dem kohlensauren Kali durch den Kohlenstoff der thierischen Substanzen jetzt auch leichter erfolgt, sich zu Cyankalium und mit dem Eisen zu Cyaneisen zu verbinden, die nun beide wieder zu Kaliumeisencyanür zusammentreten. In diesem Doppelsalze ist das Cyan bei weitem mehr vor Zersetzung gesichert, als in dem Cyankalium allein, und aus diesem Grunde wird der Zusatz von Eisen gemacht. Das auf diese Weise im Grossen dargestellte Salz, Blutlaugensalz, ist aber mehr oder weniger unrein. Ein reines Salz erhält man, wenn feingeriebenes und reines Berlinerblau mit einer Auflösung sowohl von kaustischem als einfach oder zweifach kohlensaurem Kali gekocht wird. Das Berlinerblau, welches eine Verbindung von Eisencyanür (blausaurem Eisenoxydul) mit Eisencyanid (blausaurem Eisenoxyd) ist, wird dann auf solche Art zersetzt, dass das Cyanid von dem Alkali zerlegt wird, indem dieses selbst in Kalium und Sauerstoff zerfällt, welcher letztere sich mit dem Eisen zu Eisenoxyd vereinigt, wogegen das dadurch freigewordene Cyan sich mit dem Kalium zu Cyankalium verbindet, welches nun mit dem Eisencyanür eine Verbindung eingeht. Zu der kochenden Kalilauge setzt man feingeriebenes Berlinerblau in kleinen Portionen so lange zu, bis das zuletzt zugeschüttete nach einigem Kochen nicht mehr verändert wird. Das Alkali ist dann gesättigt. Man filtrirt nun, wäscht das ausgeschiedene Eisenoxyd aus und dampft bei gelinder Wärme ab, wo dann das Cyaneisenkalium in grossen, rechtwinkligen Tafeln von reiner citrongelber Farbe anschiesst. Hat das Salz eine unreine Farbe, so kann man es, nach dem Zerfallen in der Wärme, in einer Retorte bis zum Schmelzen erhitzen, wobei die fremden Farbestoffe zerstört werden. Enthält das Salz einen Ueberschuss an Alkali, so kann dieses mit destillirtem Essig gesättigt und das Cyanür entweder sogleich, oder, nach vorhergegangenem Abdampfen, mit Alkohol ausgefällt werden, der Niederschlag bildet hellgelbe glänzende Schuppen.

Das käufliche Salz ist gewöhnlich mit schwefelsaurem Kali verunreinigt, welches durch essigsauren Baryt zersetzt werden muss, wodurch nämlich als unauflöslich niederfallender schwefelsaurer Baryt und essigsaures Kali gebildet werden, welches letztere durch Alkohol ausgezogen wird. Auch schon durch Aussuchen der grösseren, rein ausgebildeten Krystalle wird dieses Salz rein erhalten. An einem lauwarmen Orte aufbewahrt, oder bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, im luftleeren Raume neben Schwefelsäure, verliert dieses Salz sein Krystallwasser, aber es behält seine Form und seinen Zusammenhang. Das Wasser macht 12,82 Procent seines Gewichts aus und ist gerade hinreichend, um durch seinen Sauerstoff das Eisen aus dem Eisencyanür in Eisenoxydul und das Kalium aus dem Cyankalium in Kali, das Cyan aus beiden Verbindungen aber durch seinen Wasserstoff in Cyanwasserstoffsäure zu verwandeln. Das Salz krystallisirt in gelben durchscheinenden, vierseitigen Säulen mit abgestumpften Endkanten und Ecken, von 1,832 spec. Gewicht; es hat einen bitterlich-süsslichen, etwas herben, schwach salzigen Geschmack. Es enthält nach Berzelius: 12,85 Procent Eisen = 16,58 Eisenoxydul; 37,11 Procent Kalium, = 44,66 Kali, und 37,22 Procent Cyan = 38,64 Cyanwasserstoffsäure. Es wird hiernach also dieses Salz aus den elementaren Stoffen 12,85 Eisen + 37,11 Kalium + 37,22 Cyan (Blaustoff) + 12,82 Krystallwasser gebildet angenommen (Kaliumeisencyanür), wogegen es sonst als eine Verbindung von Eisenoxydul, Kali und Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) angesehen wurde, welches erst durch

Digitized by Google

gelindes Erhitzen in die erstere Verbindung übergeführt werde, indem der Sauerstoff aus dem Eisenoxydul und Kali mit dem Wasserstoffe aus der Cyanwasserstoffsäure zu Wasser zusammentrete, wodurch gleichzeitig die Verbindung der elementaren Stoffe Eisen, Kalium und Blaustoff bewirkt werde, welche, wenn sie wieder mit Wasser in Berührung kommen, durch Zerlegung eines Antheils desselben sich wieder in blausaures Eisenoxydulkali verwandeln. Nach PHILIPP'S Analyse (SCHW. J. für Chem. u. Phys. XX. 1827. S. 444) besteht das krystallisirte Salz aus: Kalium 36,75, Eisen 13,58, Cyan 37,17, Wasser 12,50. Im wasserleeren Zustande ist dieses Doppelsalz demnach als zusammengesetzt anzusehen aus 1 At. Eisencyanür (FeĊ = 669,124) und aus 2 At. Cyankalium (2KĊ = 1639,654), erhält also die Zahl FeĊ + 2 (KĊ) = 2308,778; in dem krystallisirten Salze sind noch 3 At. Wasser enthalten, die Zahl desselben ist demnach FeĊ + 2 (KĊ) + 3Ḣ = 2646,245.

Wird das Salz einer Hitze, die das Glas schmelzt, ausgesetzt, so fängt es an mit Entwickelung von Stickstoffgas zersetzt zu werden, aber die Zersetzung geht schwer und langsam. Bei einer weit höheren Temperatur geht sie leichter vor sich, aber auch wenn man es in offenem Feuer im Tiegel zu verbrennen sucht, ist es schwer, es in Kali und Eisenoxyd zu verwandeln, weil, sobald das Cyaneisen zerstört ist, das Cyankalium der Zerstörung lange widersteht.

Wenn das Kaliumeisencyanür von gehöriger Reinheit ist, so darf es mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte nicht sogleich Berlinerblau bilden; ist dieses der Fall, so enthält es noch unzersetztes Eisencyanid (blausaures Eisenoxyd); bildet salzsaurer Baryt einen Niederschlag (Schwerspath), so enthielt es Schwefelsäure.

Für sich wird dieses Salz in der Medicin nicht gebraucht, dient aber zur Bereitung der Blausäure u. s. w.; auch ist es ein vorzügliches Reagens.

Ferrum. *Eisen.*

Es werde in Drähten, oder gefeilt, oder in Drehspänen angewandt. Man sehe darauf, dass es nicht durch Kupfer verunreinigt sei.

Das Eisen war den Alten später bekannt als Gold, Silber und Kupfer. Zur Zeit des trojanischen Krieges war es sehr selten; zwar kannten es die Aegypter, Phönicier und die Hebräer vor und zu Moses Zeiten, doch war sein Gebrauch sehr eingeschränkt. Je mehr aber dieses so merkwürdige und nützliche Metall benutzt wurde, desto mehr äusserte es auf die Menschen wohlthätige Wirkungen, so dass die vervielfachte Anwendung desselben beinahe eine Bedingung für die gesteigerte menschliche Cultur gewesen ist und mit dieser gleichen Schritt gehalten hat.

Das Eisen ist in der ganzen Natur verbreitet, in Fossilien, in Thieren und in Gewächsen, und es giebt sehr wenige Steinarten, die nicht mehr oder weniger davon enthielten. Es wird selten im gediegenen Zustande gefunden, und das meiste gediegene Eisen, welches vorkommt, ist dasjenige, welches sich in den aus der Luft gefallenen sogenannten Meteorsteinen befindet, von denen die von PALLAS im Jahre 1772 in Sibirien gefundene Masse 1600 Pfund wiegt, die in Südamerika am Paranastrome aufgefundene aber für 30,000 Pfund schwer gehalten wird. Am gewöhnlichsten findet man es oxydirt oder mit Kohle verbunden, wie im Graphit, oder durch Schwefel vererzt. Diejenigen Mineralien, welche das Eisen in solcher Menge und in einer solchen Form enthalten, dass es daraus mit Vortheil ausgeschmolzen und gereinigt werden kann, werden Eisenerze genannt. Diese sind von vielen und verschiedenen Gattungen, und das aus ihnen erhaltene Eisen variirt sehr an Güte, je nachdem diese Erze mehr

Digitized by Google

oder weniger frei sind von andern Metallen, von Schwefel und von Phosphor. Die besten Eisenerze kommen im Urgebirge vor, wo sie gewöhnlich sehr mächtige Lager bilden. Das aus den Erzen der jüngern Formationen erhaltene Eisen ist immer von geringerer Güte. Da Eisenerze aus der Urformation Schweden, Norwegen und Russland angehören und Erze von jüngern Formationen in andern europäischen Ländern am häufigsten vorkommen, so hat dieses dem in den nördlichen Theilen von Europa erzeugten Eisen einen bedeutenden Vorzug gegeben.

Das Eisen wird aus seinen Erzen folgendermassen erhalten. Die Erze werden geröstet und dann mehrere dieser Erze mit einander gemengt, weil ein solches Gemenge leichtflüssiger wird und ein besseres Eisen giebt. Zur Gattirung der Erze setzt man Kalkstein, theils in der Absicht, ein Flussmittel zu erhalten, d. i. um die fremden Mineralstoffe, welche sich im Eisenerze befinden und die Vereinigung des reducirten Eisens hindern würden, zu verglasen, theils um verschiedene fremde Stoffe abzuscheiden, die dem ausgeschmolzenen Eisen Unarten geben würden. Ein solches Gemenge wird mit dem Kunstworte der Hüttenleute Beschickung genannt. Sie wird in einem Hohofen schichtweise mit Kohlen eingelegt. Dieser ist ein grosser Schmelzofen, welcher in seiner innern Form die Figur zweier gleich grosser übereinander gestürzter Tiegel, wovon der obere keinen Boden hat, darstellt. Der Ofen hat unten einen Raum, in welchem das geschmolzene Metall sich sammelt. Im Boden dieses Herdes ist an der Seite eine Oeffnung, durch welche das geschmolzene Eisen ausfliessen kann und welche während des Schmelzens mit Lehm verstopft ist. Etwas höher als dieser Raum befindet sich eine andere Oeffnung, durch welche die Röhre der Blasebälge die Luft einführt. Der Hohofen wird langsam erwärmt, um von zu schneller Hitze nicht gesprengt zu werden, und wenn er die gehörige Temperatur erhalten hat, wird die Beschickung schichtweise mit Kohlen eingelegt, worauf die Blasebälge in stetem Gange gehalten werden. Je nachdem die Kohlen niedergebrannt werden, senkt sich die Masse; man ersetzt von oben das Niedergesunkene mit neuen Schichten von Erz und Kohle, und auf diese Weise kann ein solcher Hohofen Tag und Nacht in beständigem Gange sein.

In der hohen Temperatur, die man in den Hohöfen hervorbringt, wird das Eisen von der Kohle reducirt, aber mit dem Eisen auch zugleich mehr oder weniger andere reducirbare Stoffe im Erze, als Schwefel, Phosphor, Kiesel, Magnesium, Mangan u. a. m., und das Eisen löst dabei eine grössere oder geringere Menge Kohle auf, wodurch es leichtflüssiger als reines Eisen ist, aber seine Geschmeidigkeit dabei verliert. Die Kalkerde und die erdigen Fossilien, welche die Gangart des Eisenerzes bilden, schmelzen zu einem unklaren Glase, Schlacke genannt, die dem fliessenden Eisen zum Boden des Ofens folgt, wo beide in zwei Schichten sich sammeln, von welchen die Schlacke die obere bildet und das darunter liegende geschmolzene Eisen gegen die Einwirkung der Luft schützt. Die Schlacke sammelt sich in weit grösserer Menge als das reducirte Eisen an und muss deshalb von Zeit zu Zeit durch eine Oeffnung abgelassen werden. Wenn das geschmolzene Eisen seinen bestimmten Platz am Boden des Ofens füllt, wird der Lehm weggenommen, der Herd geöffnet und das Eisen in eigene, in Sand gebildete Formen herausgelassen, wo es erstarrt Molden oder Gänze bildet. Es wird nun Guss- oder Roheisen genannt.

Das Roheisen ist ein Gemenge reducirter Stoffe, deren Hauptmasse ein mit verschiedenen Mengen Kohlenstoff verbundenes Eisen ist, nach welchem es ein verschiedenes Ansehen und Verhalten zeigt. Um dieses Eisen geschmeidig zu machen, ist es nöthig, die Kohle und alle fremden Metallstoffe, die es enthalten kann, durch Verbrennen zu entfernen. Dieses geschieht in eigenen Oefen,

Digitized by Google

wo das Roheisen umgeschmolzen wird. Man nennt diese Operation das Frischen, und der erstarrte Eisenklumpen bekommt den Namen: gefrischtes Eisen. Das gefrischte Eisen wird aus dem Herde genommen und unter grossen durch Wasser getriebenen Hämmern ausgeschmiedet. Bei jedem Hammerschlage wird eine grosse Menge der in der Masse mechanisch eingemengten Schlacke ausgepresst, auf deren Kosten die Kohle des Gusseisens verbrannt worden ist. Sobald die metallischen Theile hinlänglich an einander haften und die Schlacke völlig ausgepresst worden ist, wird das Eisen zu Stangen oder Stäben von verschiedenen Dimensionen geschmiedet und bekommt in diesem Zustande den Namen Stabeisen. So kommt das geschmeidige Eisen im Handel vor.

Das am besten bereitete Stabeisen enthält noch gegen $\frac{1}{2}$° Kohlenstoff und ungefähr einen halben Tausendtheil Kiesel. Solches Stabeisen, welches man aus manganhaltigen Erzen bekommt, enthält ausserdem immer eine Portion Mangan, die jedoch keineswegs der Güte des Eisens nachtheilig ist. Wenn die Eisenerze Schwefel, Phosphor, Arsen oder Kupfer enthalten, so erhält das Eisen Unarten, von welchen es durch die grösste Sorgfalt bei der Bereitung sich nicht befreien lässt, weil diese Stoffe nicht vollkommen weggeglüht werden können, sondern durch die Affinität der grössern Eisenmasse gegen die Einwirkung der Luft geschützt werden. Enthält das Eisen Schwefel, Arsen oder Kupfer, so bekommt es die Unart, beim Rothglühen unter dem Hammer in Stücke zu zerfallen; man nennt ein solches Eisen rothbrüchig. Wenn es Phosphor enthält, lässt es sich wohl in der Glühhitze behandeln, aber es zerspringt, wenn es nach der Abkühlung gebogen wird; dieses nennt man kaltbrüchiges Eisen.

Um ein völlig reines Eisen aus Stabeisen darzustellen, muss man Eisenfeile mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts schwarzem Eisenoxydul mischen, das Gemenge in einen hessischen Tiegel legen und mit einem Pulver von grünem Glase bedecken, oder am besten mit einem Glase, welches man aus metallfreien Materialien selbst bereitet hat, worauf der Tiegel verkittet, in eine Esse gesetzt und durch eine Stunde lang fortgesetztes Blasen der Inhalt zum Schmelzen gebracht wird.

Das Eisen hat in diesem reinen Zustande eine beinahe silberweisse Farbe, ist äusserst zähe und weicher als das gewöhnliche Stabeisen; im Bruche ist es schuppig, muschlig und beinahe wie krystallisirt. Spec. Gew. = 7,8439.

Das gewöhnliche graue Stabeisen hat eine hellgraue Farbe, einen sehnigen und höckrigen Bruch und sein eigenthümliches Gewicht ist nach einer Mittelzahl = 7,7. Es hat eine bedeutende Zähigkeit, aber sie wechselt nach der verschiedenen Reinheit der Eisensorten sehr ab. Das Eisen erweicht noch vor dem Schmelzen und kann in diesem Zustande zsammengeschmiedet werden; dieses nennt man schweissen, und es geschieht auf die Art, dass man die geglühten Enden des Eisens, welche zusammengeschweisst werden sollen, mit feinem Sande bestreut, wobei der Sand mit dem in der Oberfläche oxydulirten Eisen zu einem Glase zusammenschmilzt, welches das metallische Eisen bedeckt, und sich, wenn die Enden zusammengelegt und gehämmert werden, fortpressen lässt, wobei die metallischen Oberflächen mit einander in Berührung kommen und an einander haften.

Das Eisen hat vor andern Körpern die Eigenschaft, vom Magnete angezogen zu werden, so dass mit Ausnahme einiger wenigen Metalle, besonders Nickel und Kobalt, die übrigen so wenig davon afficirt werden, dass es in Vergleichung mit dem Eisen für nichts angesehen werden kann. Die natürlichen Magnete sind Eisenerze, die Eisenoxydul und Oxyd enthalten.

In feuchter Luft wird das Eisen leicht auf Kosten des Wassers und unter Entwickelung von Wasserstoffgas oxydirt und rostet, aber es kann dagegen bewahrt werden, wenn es mit einem in Lein- oder Hanföl eingetauchten wolle-

Digitized by Google

nen Lappen so lange gerieben wird, bis die Oberfläche des Eisens trocken erscheint. Bei dem Glühen wird die Oberfläche des Eisens oxydulirt, und in der Weissglühhitze brennt es unter Umhersprühen leuchtender Funken. Diese Erscheinung zeigt sich weit lebhafter im Sauerstoffgase, und der bei dem Verbrennen des Eisens sich entwickelnde Wärmestoff schmelzt das neugebildete Oxyd.

Das Eisen kann sich mit dem Sauerstoffe in 4 Verhältnissen verbinden:

1) Das Eisensuboxyd. Von MARCHAND 1839 entdeckt. Es wird gebildet, wenn man einen Eisendraht in der Flamme eines Knallgasgebläses zu einer Kugel schmelzen lässt. Es ist schwarz, lässt sich unter einem Hammer ein wenig ausplatten und die Splitter lassen sich darauf zu Pulver reiben. Dasselbe löst sich schwierig, aber unter Entwickelung von Wasserstoffgas in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf und die Lösung enthält ein Oxydulsalz. Seine Zusammensetzung ist: Fe^4O = 1499,236, Eisen 93,33, Sauerstoff 6,67.

2) Das Eisenoxydul. Für sich in isolirter Form kaum darstellbar. Es wird gebildet, wenn Wasserdämpfe über glühendes Eisen geleitet werden, wobei Wasser zersetzt wird, dessen Wasserstoff gasförmig entweicht, dessen Sauerstoff aber sich mit dem Eisen verbindet und dasselbe oxydirt. Dieses erfolgt jedoch nur auf der Oberfläche des metallischen Eisens, welches dadurch von einer grauschwarzen, metallisch glänzenden Rinde bedeckt wird. Es bildet sich ferner, wenn metallisches Eisen von verdünnten Säuren unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst wird, und ist meistens die Base in den Eisensalzen. Wird es aus einem solchen Eisenoxydulsalze durch eine stärkere Base, wie ätzendes Kali, ausgeschieden, so verbindet es sich in Stelle der ihm entzogenen Säure mit 1 Aeq. Wasser und fällt als Eisenoxydulhydrat, einen weissen Niederschlag bildend, zu Boden, der aber gleich durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft seine Farbe ändert und durch Grau, Grün, Schwarzblau endlich ins Rostgelbe (Eisenoxydhydrat) übergeht. Kocht man den weissen Niederschlag in einem gegen den Zutritt der Luft geschützten Gefässe, so lässt er, ähnlich wie das Kupferoxyd, sein Wasser fahren und nimmt eine schwarze Farbe an. Seine Zusammensetzung ist $FeO = \dot{F}e$ = 449,809; Eisen 77,77, Sauerstoff 22,23.

3) Das Eisenoxyd. Es bildet mehrere Eisenerze, nämlich den Eisenglanz und den Rotheisenstein oder Blutstein, *Lapis Haematidis;* in den Sumpf- oder Wiesenerzen ist es mit Wasser verbunden und durch Thonerde, Kieselerde etc. verunreinigt. Künstlich erhält man es durch Calcination von Eisenoxydhydrat, von Eisenvitriol (*Colcothar Vitrioli*, s. Acidum sulphuricum fumans), oder von einem salpetersauren Salze in einem Tiegel, bis alle Säure ausgetrieben ist. Das Eisenoxyd bildet ein ganz unmagnetisches rothes Pulver, dessen Farbe aber nach ungleichem Aggregatzustande verschieden ausfällt. In sehr hoher Temperatur giebt es Sauerstoffgas und wird zu Oxyduloxyd. Dies ist die Ursache, warum das Eisen bei seiner Verbrennung im Sauerstoffgase nicht Eisenoxyd bildet. Das geglühte Oxyd wird von den Säuren, wenn sie nicht concentrirt sind, nur langsam aufgelöst. Wird aus einem Oxydsalze das Oxyd durch ein Alkali oder Erde niedergeschlagen, so nimmt es entweder etwas Säure mit in den Niederschlag, wenn die Quantität des Alkali's zu gering war, oder wenn dieses die zur Sättigung der Säure erforderliche Quantität übersteigt, verbindet es sich mit einem Theile dieses Ueberschusses. Bedient man sich bei dieser Fällung des Ammoniaks, so kann dieses durch Glühen ausgetrieben werden. Diese Niederschläge sind dunkel rothbraun, sehr voluminös und schrumpfen beim Trocknen zu einer schwarzen geborstenen Masse zusammen, die einen

Digitized by Google

glasigen Bruch hat. Sie enthalten immer zugleich eine Portion Wasser, welches bei dem Glühen entweicht. Wird das Eisen allmählig auf Kosten des Wassers oxydirt, so bildet es um sich einen hell pomeranzengelben leichten Niederschlag, welcher Eisenoxydhydrat, $\ddot{F}e^2\dot{H}^3$, ist, und 14,44 Proc. Wasser enthält. Das Eisenoxyd ist $Fe^2O^3 = \ddot{F}e = 999{,}648$; Eisen 69,99, Sauerstoff 30,01.

Wird das Eisenoxyd in gelinder Hitze mit Erden oder Glasflüssen zusammengeschmolzen, so bekommt man ein Glas, welches, so lange es heiss ist, eine blutrothe Farbe hat, nach dem Erkalten aber gelblich, grün oder dunkel bouteillengrün wird, je nachdem es mit mehr oder weniger Oxyd versetzt war. Die Farbe des grünen Glases rührt von einem Eisengehalte in den Materialien her, aus denen man das Glas bereitet. Bei diesem Zusammenschmelzen wird das Oxyd zum Theil in Oxydul verwandelt und man verbessert auf den Glashütten die Farbe des Glases durch Zusatz von Braunstein, dessen überschüssigen Sauerstoff das Eisenoxyd auf dieser Oxydationsstufe erhält, in welchem es das Glas am wenigsten färbt. Wird aber ein Glasfluss völlig mit Eisenoxyd gesättigt, so behält dieser auch nach dem Erkalten eine schöne rothe Farbe, die als solche in der Glasmalerei angewandt wird. Die Gegenwart von Eisenoxyd in unsern Thonarten giebt den Ziegeln die rothe Farbe, die in eine mehr oder weniger schwarze übergeht, wenn durch zu starke Hitze die Masse verglast und brüchig wird.

Eisenoxyd und Eisenoxydul haben eine grosse Neigung, sich mit einander zu vereinigen und Eisenoxyduloxyd zu bilden, wie Magneteisenstein und Hammerschlag. Dies gilt auch von den Eisenoxydulsalzen, welche leicht in Eisenoxyduloxydsalze übergehen, indem das Eisenoxydul in denselben Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, wobei ihre Farbe in eine mehr dunkelgrüne übergeht, wie dies auch mit dem aus Eisenoxydulsalzen ausgeschiedenen Eisenoxydulhydrate der Fall ist. Diese Verbindung ist die färbende Substanz in dem grünen Glase.

4) Die Eisensäure. Werden Eisenfeilspäne oder eins von den Oxyden des Eisens mit Salpeter gemengt und dann in einem hessischen Tiegel einer sehr starken Glühhitze ausgesetzt, so erhält man eine rothe Salzmasse, die sich in Wasser mit einer mehr oder weniger tief weinrothen Farbe auflöst. Diese schon im Jahre 1802 von Eckeberg entdeckte Thatsache ist im Jahre 1840 von Fremy von Neuem entdeckt und das dem Manganoxyde analoge Verhalten des Eisenoxydes nachgewiesen worden. Die Eisensäure hat bis jetzt nur in Verbindung mit Basen erhalten werden können, und sie besitzt selbst auch in diesen Verbindungen nur wenig Beständigkeit. Insbesondere ist das eisensaure Kali der Gegenstand von Untersuchungen gewesen, welches auf mehrfache Weise, sowohl auf trocknem als auf nassem Wege bereitet werden kann. Sehr leicht erhält man eine Auflösung von eisensaurem Kali, wenn man eine Lösung von 1 Th. Aetzkali in 1½ Th. Wasser mit ein wenig Eisenchlorid vermischt und in das Gemenge von Alkali und Eisenoxydhydrat unter fortwährendem Umrühren Chlorgas hineinleitet, bis sich das Eisenoxyd aufgelöst hat. Sättigt man dabei nicht alles Kali, so erhält sich die Auflösung in einem verschlossenen Glase sehr gut; sie kann auch mit Wasser verdünnt werden. Die concentrirte Auflösung ist dunkel kirschroth, so dass sie in Masse undurchsichtig ist; verdünnter ist sie schön amethystroth, nicht unähnlich der des übermangansauren Kali's. Bei grösserer Verdünnung mit Wasser fängt sie allmählig an sich zu zersetzen, indem sich unter Entwickelung von Sauerstoffgas Eisenoxyd niederschlägt. Wird sie im verdünnten Zustande bis zum Sieden erhitzt, so erfolgt diese Zersetzung in wenig Augenblicken. Dasselbe findet statt, wenn man das Alkali mit einer

Digitized by Google

Säure sättigt, so dass die Eisensäure frei wird. Die Eisensäure kann aber von dem Kali auf andere Basen übertragen werden, und es fallen eisensaure Baryt-, Kalk- oder Talkerde mit rother Farbe nieder, wenn die Auflösung mit Chlorbaryum, — Calcium- oder — Magnesium versetzt wird. Die Eisensäure ist $\dot{F}eO^3 = \ddot{F}e = 649{,}809$; Eisen 53,83, Sauerstoff 46,17.

Die Verwandschaft des Eisens zum Schwefel ist sehr gross, und wir kennen fünf Schwefelungsstufen. Erhitzt man eine eiserne Stange in einer Esse vor dem Gebläse, bis sie die Schweisshitze erhalten hat und zu sprühen anfängt, und stellt darauf ein Stück Stangenschwefel von rundem, ovalem oder viereckigem Umkreise, so geht es in wenigen Secunden durch und das Loch hat die bestimmte Form des Schwefelstückes. Das Schwefeleisen im Maximo ist der häufig als Mineral vorkommende Schwefelkies; dieser besteht aus 45,74 Eisen und 54,26 Schwefel. Von der niedrigeren Schwefelungsstufe, welche zur Bereitung des Schwefelwasserstoffs gebraucht wird, wird in der 2. Abtheilung bei den Reagentien die Rede sein.

Mit dem Phosphor verbindet sich das Eisen leicht, wenn Phosphorsäure mit Kohlenpulver und Eisen zusammengeschmolzen wird. Die Verbindung hat metallischen Glanz, ist grauweiss, spröde und ziemlich leichtflüssig. Eine geringe Menge Phosphoreisen in einer grösseren Menge metallischen Eisens aufgelöst vermindert in der Kälte die Zähigkeit desselben und verursacht, dass es bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft leicht bricht. Alle Eisenerze, die phosphorsaure Kalkerde und besonders ein phosphorsaures Eisensalz enthalten, geben ein phosphorhaltiges Roheisen, welches zwar zu Gusseisen benutzt werden kann, zur Bereitung von Stabeisen aber untauglich ist.

Mit dem Kohlenstoffe verbindet sich das Eisen in mehreren Verhältnissen. Die verschiedenen Arten des Roheisens und des Stahls sind verschiedene Verbindungsstufen des Eisens mit dem Kohlenstoffe. Stahl ist ein weniger kohlehaltiges Eisen als Roheisen und verbindet mit der Geschmeidigkeit des reineren Eisens die Härte und leichtere Schmelzbarkeit des Roheisens. Man kennt zur Bereitung des Stahls mehrere Methoden, und darnach giebt es mehrere verschiedene Sorten von Stahl; alle aber bezwecken, das reine Eisen mit einer gewissen Menge Kohlenstoff zu verbinden. Obgleich eine gewisse Menge Kohlenstoff zur Güte des Stahls nothwendig ist, so ist dieses doch nicht allein hinreichend, um den besten Stahl hervorzubringen, sondern es ist dazu auch noch eine Beimischung von Mangan und von Phosphor nöthig; auch andere Metalle, als Silicium, Magnesium, Rhodium, Chrom, und besonders Silber und Nickel sind sehr nützliche Zusätze.

Der Stahl hat eine hellere Farbe als das Eisen; sein spec. Gew. ist 7,8 bis 7,9. Wenn der glühende Stahl schnell abgekühlt wird, z. B. durch Eintauchen in kaltes Wasser, so wird er hart und kann, ohne zu zerbrechen, nicht mehr gebogen werden. Er ritzt jetzt Glas und kann von der Feile nicht mehr angegriffen werden. Das Anlaufen des Stahls nach dem Erhitzen ist eigentlich eine Oxydation und die hierbei sich zeigenden Regenbogenfarben bestimmen den Grad der Hitze für den zu verschiedenen Zwecken bestimmten Stahl.

Das Eisen wird leicht von den Säuren aufgelöst und entwickelt dabei, durch die Zersetzung des Wassers, Wasserstoffgas. Das Wasserstoffgas ist jedoch nicht rein, sondern es führt den vom Eisen zurückgehaltenen Kohlenstoff mit sich; es hat davon einen eigenen Geruch, der verschieden ist von dem, welchen das durch Zink oder Zinn entwickelte Wasserstoffgas hat. Von chemisch reinem Eisen entwickelt sich dagegen ein Wasserstoffgas, das wenigstens dem Geruche nach nicht von dem unterschieden werden kann, welches man bekommt, wenn

Digitized by Google

Zink, Zinn oder die Metalle der Alkalien in Säuren aufgelöst werden. Die Auflösungen des Eisens sind bläulich, grün (Oxydul), gelb oder roth (Oxyd). Werden diese Verbindungen des Eisens mit der Säure in fester Gestalt dargestellt, so erhält man Eisenoxydulsalze oder Eisenoxydsalze. Die Eisenoxydulsalze sind weiss oder blassgrün, meistens in Wasser löslich; sie haben einen herben tintenartigen Geschmack, ziehen an der Luft Sauerstoff an, entziehen diesen auch vielen leicht desoxydablen Substanzen (Gold- und Silbersalzen, welche metallisch gefällt werden), und wandeln sich in Oxyduloxyd- oder Oxydsalze um, unter Abscheidung von Eisenoxyd oder basischem Salze. Reine und kohlensaure Alkalien fällen sie weiss, der Niederschlag wird schnell grün, dann braun. Blutlaugensalz fällt sie weiss, der Niederschlag wird an der Luft blau. Gallustinctur bewirkt anfangs keine Veränderung, durch Einwirkung der Luft entsteht aber bald ein blauschwarzer Niederschlag. Die Eisenoxydsalze sind braun oder gelb gefärbt, schmecken herber tintenhaft als die Oxydulsalze, werden durch reine und kohlensaure Alkalien braungelb gefällt; Blutlaugensalz fällt sie dunkelblau, Gallustinctur blauschwarz.

Zum pharmaceutischen Gebrauche können zweckmässig bei Bereitung von Eisenauflösungen Eisendraht oder auch kleine neue Nägel genommen werden, da die gewöhnliche Eisenfeile aus den Werkstätten mit Kupfer und Messing verunreinigt ist, und die sonst empfohlene und befolgte Methode, das Eisen mit einem Magnete auszuziehen und es dadurch zu reinigen, durchaus nicht den Zweck erreichen lässt, indem nicht nur das mit Kupfer und Messing legirte Eisen vom Magnete gezogen wird, sondern selbst die Messing- und Kupferfeilstückchen mechanisch mitgerissen werden. Wo also Eisenfeile vorgezogen wird, da muss dieselbe in den Apotheken selbst oder wenigstens von sichern Leuten besonders bereitet werden, und zwar aus dem geschmeidigen weichen Eisen, und unter diesem kann das zu Draht gezogene Eisen hierzu angewendet werden, daher denn auch die Eisenfeile von solchen Handwerkern, die in Eisendraht arbeiten, rein ist.

Durch seine Anwendbarkeit in den meisten Beschäftigungen der Menschen und in den Gewerken ist das Eisen ein ganz unentbehrliches Metall. Seine Anwendung in metallischer Form ist allgemein bekannt. Auch im oxydirten Zustande wird es zu manchen ökonomischen und technischen Zwecken, zum Färben, Malen u. s. w. angewandt. In der Medicin ist es eins unserer kräftigsten stärkenden und adstringirenden Heilmittel, die mit dem grössten Erfolge sowohl innerlich als äusserlich angewandt werden. Das Eisenoxyd und die Eisenoxydsalze übertreffen dabei an Wirksamkeit das Oxydul und die Oxydulsalze.

Bei den aus Eisen gefertigten Instrumenten kann die Entscheidung der Frage: ob auf diesen Instrumenten sich findende Rostflecke der Wirkung der Atmosphäre zuzuschreiben seien, oder ob sie vom Blute herrühren? in medicinisch-forensischer Hinsicht von der höchsten Wichtigkeit sein. Dass hier eine geringe Ausbeute von Ammoniak beim Glühen eines solchen Rostes nicht beweisend sein könne, hat VAUQUELIN dargethan, indem er fand, dass auch das in feuchter Luft gerostete Eisen Ammoniak entwickelte. CHEVALLIER (POGGEND. Annal. 1828. Nr. 9. S. 147) und BERZELIUS (8. Jahresber. 1829. S. 115) haben dieses durch Versuche vollkommen bestätigt gefunden, ja, was sehr auffallend ist, dass selbst alles mineralisch vorkommende Eisenoxyd, sowohl aus den Urgebirgen, als das aus jüngern Formationen Spuren von Ammoniak, wenn es in Destillationsapparaten erhitzt wird, ausgiebt. Das von Rostflecken auf eisernen Instrumenten abgesonderte Eisenoxyd wird also, mag es von Blutflecken herrühren oder nicht, immer Ammoniak ausgeben. Beide können jedoch durch ihr anderweitiges Verhalten unterschieden werden. Wird gewöhnlicher Eisenrost

Digitized by Google

mit etwas destillirtem Wasser geschüttelt, so vertheilt er sich darin schnell und gleichmässig, und das davon abfiltrirte Wasser ist dünnflüssig und lässt beim Verdunsten zur Trockne keinen Rückstand. Der durch Blut gebildete Eisenrost zertheilt sich nicht, sondern giebt kleine zusammengeklebte Massen, die sich auch durch starkes Schütteln nicht zertheilen lassen; das davon abfiltrirte Wasser reagirt alkalisch, ist klebrig und schäumt beim Erhitzen in einer Glasröhre, so dass es überfliesst; abgedunstet hinterlässt es einen Rückstand, der in der Hitze kohlensaures Ammoniak ausgiebt, welches in eine verdünnte Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls geleitet darin einen schwarzgrauen Niederschlag erzeugt, wobei, wenn der Masse vor dem Glühen ein wenig Kali und Eisen zugesetzt worden, eine Kohle zurückbleibt, welche beim Auslaugen Blutlauge giebt, die mit Eisenoxydsolution und Salzsäure Berlinerblau giebt. Wird der an der Luft gebildete Eisenrost mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure behandelt, so erfolgt völlige Auflösung, wogegen der durch Blut entstandene Eisenrost coagulirtes Eiweiss in Flocken ausscheiden lässt. Wird der erstere Rost mit Aetzkalilauge gekocht, so erscheint die abgeseihete Flüssigkeit kaum gefärbt und wird durch Säuren kaum merklich getrübt, wogegen die vom Roste, durch Blut gebildet, abgeseihete Aetzlauge eine mehr oder weniger blaue gefärbte Flüssigkeit giebt, welche mit Säure neutralisirt reichlich Flocken ausscheiden lässt, die abgesondert und auf ihren Stickstoffgehalt wie oben geprüft werden können. (Vergl. auch ORFILA in GEIGER's Magaz. 1827. Novbr. S. 162.)

Ferrum chloratum. *Chloreisen.*

(Ferrum muriaticum oxydulatum. *Salzsaures Eisenoxydul.* Ferrum muriaticum. *Salzsaures Eisen.* Chloretum Ferri. *Eisenchlorür.*)

Frisch bereitete Eisenchlorürauflösung werde zum Salzhäutchen abgedampft und im Dampfbade (50—60° C. = 40—48° R.) ausgetrocknet. Die rückständige zerriebene grünlich gelbe Masse bringe sogleich in ein Gefäss und bewahre sie in demselben gut verschlossen auf.

Dieses Präparat wird bei Liquor Ferri chlorati abgehandelt werden.

* Ferrum cyanatum. *Cyaneisen.*

(Ferrum hydrocyanicum. *Cyanwasserstoffsaures Eisen. Blausaures Eisen. Berlinerblau.* Cyanuretum Ferri cum Cyaneto Ferri. *Eisencyanürcyanid.*)

Das Berlinerblau wurde im Jahre 1710 von einem Fabrikanten in Berlin, Namens DIESBACH, durch Zufall entdeckt. Er sollte eine gemischte Auflösung von Kochenille, Alaun und Eisenvitriol mit kohlensaurem Kali fällen und erhielt dabei einen blauen Niederschlag. Das hierzu angewandte kohlensaure Kali war von DIPPEL geliefert, der sich bei seinen Versuchen zur Darstellung des ätherisch-thierischen Oels (*Oleum animale aethereum s. Dippelii*) desselben bedient hatte. Die Bereitung dieses jetzt allgemein verbreiteten Farbestoffs im Grossen geschieht dadurch, dass getrocknetes Blut, Haare, Hufe oder andere thierische Stoffe mit Pottasche gemengt, in einem Tiegel von Eisen, oder auch mit einem

Digitized by Google

Zusatze von Eisen, so lange geglüht werden, bis die flatternden Flammen aufhören, worauf die Masse aus dem Feuer genommen, wohl bedeckt und abgekühlt wird. Man übergiesst sie darauf mit Wasser, welches sowohl einen Theil unveränderten Kali's, als auch eine nicht unbedeutende Menge gebildeten Eisencyankaliums auflöst. Mit dieser Auflösung präcipitirt man eine mit Alaun vermischte Auflösung von Eisenvitriol, wodurch ein blauer Niederschlag erhalten wird, dessen Farbenhöhe von dem ungleichen Ueberschusse an unverändertem Kali in der Lauge, von dem verschiedenen Zusatze von Alaun und von der Oxydationsstufe des Eisens im aufgelösten Vitriol abhängt. Der Zusatz von Alaun geschieht deswegen, damit das freie Kali nicht gelbes Eisenoxyd, wodurch die Farbe des Niederschlages grün wird, sondern lieber Thonerde niederschlage, welche der Farbe des Niederschlages nicht so nachtheilig ist. Der Zusatz von Alaun ist also eigentlich als eine Verfälschung anzusehen, und er ist die Ursache, dass das im Handel vorkommende Berlinerblau von so verschiedener Farbe ist. Die höchste Güte des Fabrikats wird daher dadurch erreicht, dass man den Alaun wegläßt, dem erhaltenen blaugrünen Niederschlage aber durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure das mit niedergeschlagene Eisenoxyd entzieht.

Das zum medicinischen Gebrauche bestimmte Berlinerblau muss aber aus reinen Materialien bereitet und aus einer verdünnten Auflösung des reinen Eisenchlorids oder des schwefelsauren oder salpetersauren Eisenoxyds durch reines Kaliumeisencyanür gefällt werden. Man wählt hierzu gewöhnlich das schwefelsaure Eisenoxyd und bereitet sich dasselbe auf folgende Weise. Reines schwefelsaures Eisenoxydul wird in Wasser aufgelöst und auf 17 Th. Salz mit 3 Th. concentrirter Schwefelsäure vermischt, bis zum Kochen erhitzt und mit kleinen Portionen Salpetersäure gemischt, so lange eine Gasentwickelung stattfindet. Die Zumischung von Schwefelsäure ist deswegen nöthig, weil das schwefelsaure Eisenoxyd, in welches das schwefelsaure Eisenoxydul durch die Salpetersäure unter Mitwirkung der Wärme verwandelt wird, mehr Schwefelsäure erfordert, als in dem Oxydulsalze enthalten war. Wenn nämlich 2 Aeq. krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul, $2\dot{F}e\ddot{S}5 = (1738{,}5 \times 2)$ 3477, durch Aufnahme von 1 Aeq. Sauerstoff in schwefelsaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e\ddot{S}^3$, übergehen sollen, so muss ihnen noch 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat, = 613,5, zugemischt werden, also auf 34,77 Th. krystallisirtes Salz 613,5 Th. Säure, oder auf 17 Th. des ersteren 3 Th. des letzteren; 3477 : 613,5 = 17 : 3.

Ueber die Zusammensetzung des Berlinerblaus ist man lange ungewiss gewesen. Proust zeigte zuerst, dass zur Bildung desselben eine Verbindung von cyanwasserstoffsaurem Eisenoxydul mit cyanwasserstoffsaurem Eisenoxyd nöthig sei, so dass es also nach der Hypothese von cyanwasserstoffsauren Salzen als ein Doppelsalz dieser beiden Oxyde zu betrachten ist. Da wir aber dergleichen wasserstoffsaure Salze nicht annehmen, sondern als Haloïdsalze, d. h. als salzartige Verbindungen der elementaren Stoffe mit den Salzbildern, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Cyan u. s. w. betrachten, so müssen wir auch das Berlinerblau als ein Doppelhaloïdsalz ansehen, bestehend aus Eisencyanür (Verbindung des metallischen Eisens mit Cyan, entsprechend dem cyanwasserstoffsauren Eisenoxydul) und aus Eisencyanid (Verbindung des metallischen Eisens mit Cyan, entsprechend dem cyanwasserstoffsauren Eisenoxyd). Wenn zu Kaliumeisencyanür eine neutrale Auflösung von Eisenchlorid (salzsaurem Eisenoxyd) oder salpetersaurem oder schwefelsaurem Eisenoxyd gemischt wird, so fällt Berlinerblau zu Boden und die Neutralität der Flüssigkeit wird nicht geändert, so lange nicht ein Ueberschuss des Eisensalzes hinzugekommen ist. Das im Kaliumeisencyanür an das Cyan gebundene Kalium verbindet sich im ersteren Falle wegen näherer Ver-

Digitized by Google

wandschaft mit dem Chlor aus dem Eisenchlorid zu Kaliumchlorid (Chlorkalium, salzsaurem Kali), das Eisen dagegen mit dem Cyan zu Eisencyanid, welches mit dem Eisencyanür aus dem Kaliumeisencyanür vereinigt zu Boden fällt; im zweiten und dritten Falle entzieht das Kalium aus dem Kaliumeisencyanür dem Eisenoxyde den Sauerstoff, um als Kaliumoxyd, Kali, seiner grossen Verwandschaft zu der Salpetersäure oder Schwefelsäure Genüge leisten und sich mit diesen Säuren zu salpetersaurem oder schwefelsaurem Kali verbinden zu können, wogegen das reducirte metallische Eisen, das Kalium ersetzend, mit dem Cyan sich zu Eisencyanid verbindet und hier wie dort als Eisencyanürcyanid zu Boden fällt. Da aber das Verhältniss, in welchem sich Kalium mit andern Stoffen verbindet, nicht demjenigen gleich ist, in welchem Eisen Verbindungen eingeht, indem 1 At. Kalium sich mit 1 At. Sauerstoff, mit 1 Doppelat. Chlor, Brom, Jod, Cyan, oder 1 At. Kali sich mit 1 At. Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. verbindet, das Eisen aber zwar in der ersten Verbindungsstufe dasselbe Verhältniss beobachtet, in der zweiten aber, die der Verbindungsstufe des Kaliums entspricht, als 1 Doppelat. (= 2 Atomen), 3 At. Sauerstoff, 3 Doppelat. Chlor, Brom, Jod, Cyan erfordert, so muss auch dieses Verhältniss 2 : 3 zur gegenseitigen Zersetzung des Eisenchlorids oder des schwefelsauren oder salpetersauren Eisenoxyds und des Cyaneisenkaliums das richtige sein. Das Cyaneisenkalium ist $Fe Cy + 2K Cy$, die von diesem Salze erforderlichen 3 At. sind also $3Fe Cy + 6K Cy$. Von Eisenchlorid, $Fe Cl^3$, sind 2 At. erforderlich, d. h. $2Fe Cl^3$. Bei dem gegenseitigen Aufeinanderwirken dieser Salze erfolgt eine Zersetzung der 2 At. Eisenchlorid durch die 6 At. Cyankalium aus dem Cyaneisenkalium, d. h. die 6 At. Kalium streben dahin, sich mit den (2 . 3 =) 6 Doppelat. Chlor zu 6 At. Chlorkalium zu verbinden, die in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben, wogegen die 2 Doppelat. Eisen sich mit den vom Kalium frei gewordenen 6 At. Cyan zu $2Fe + 6Cy = 2Fe Cy^3$, d. h. zu 2 At. Eisencyanid vereinigen, welche mit den aus dem Kaliumeisencyanür vom Cyankalium (nach Zersetzung desselben) abgetrennten 3 At. Eisencyanür ($3Fe Cy$) sich verbinden und als unauflösliches Berlinerblau zu Boden fallen, daher dieses denn die stöchiometrische Formel $3Fe Cy + 2Fe Cy^3$ erhält. Soll statt des Eisenchlorids schwefelsaures Eisenoxyd, $\dddot{Fe}\dddot{S}^3$, durch Kaliumeisencyanür zersetzt werden, so sind auch hier auf 2 At. schwefelsaures Eisenoxyd, $2\dddot{Fe}\dddot{S}^3$, 3 At. Kaliumeisencyanür, $3Fe Cy + 6K Cy$, erforderlich; die 6 At. Kalium entziehen hierbei den 2 At. Eisenoxyd die 6 At. Sauerstoff, und die dadurch gebildeten 6 At. Kali verbinden sich mit den (2 . 3 =) 6 At. Schwefelsäure zu 6 At. schwefelsaurem Kali (= $6\dot{K}\dddot{S}$), die in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben, wogegen die (des Sauerstoffs und der Schwefelsäure beraubten) 2 Doppelat. Eisen sich mit den 6 At. Cyan zu ($2Fe + 6Cy =$) $2Fe Cy^3$, d. h. zu 2 At. Eisencyanid vereinigen, die mit den 3 At. Eisencyanür verbunden, als $3Fe Cy + 2Fe Cy^3$, d. h. als Berlinerblau zu Boden fallen. Dass bei Anwendung des salpetersauren Eisenoxyds der Erfolg ein ganz ähnlicher sein müsse, sowie, dass bei der Annahme der Existenz wasserstoffblausaurer Salze die Aetiologie des Prozesses eine ganz ähnliche sei, bedarf keiner weitern Ausführung, nur würde im letztern Falle das Berlinerblau cyanwasserstoffsaures (blausaures) Eisenoxyduloxyd sein. Nach Gay-Lussac's Versuchen hinterlässt das Berlinerblau nach dem Glühen etwas Kali, welches als Kaliumcyanür darin enthalten war und dessen Menge verschieden ist nach der Zahl der Waschungen des Berlinerblaus. Nach Berzelius (Pogg. Ann. XXV. S. 285) bildet sich, wenn zur Fällung des Berlinerblaus Cyaneisenkalium im Ueberschusse angewendet worden war, eine in reinem Wasser lösliche Verbindung, welche aber mit dem Berlinerblau zugleich niederfällt, weil sie in salzhaltigem Wasser unlöslich ist,

Digitized by Google

und die nachher durch Auswaschen sehr schwer entfernt werden kann. Herrscht das Eisensalz vor, so fällt ein Berlinerblau mit einer unlöslichen Verbindung nieder, welche in ihrer Zusammensetzung sehr variirt. Nach dem Auswaschen bleibt Eisenoxyd mit dem Berlinerblau verbunden, eine Portion basischen Berlinerblaus bildend. Weitere Untersuchungen hierüber sind von WILLIAMSON (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1846. LVII. 225) angestellt worden.

Das Berlinerblau hat eine schöne und tief dunkelblaue Farbe; es ist in Wasser, Alkohol, Aether, Oelen, in verdünnten Säuren unauflöslich, mit der concentrirten Schwefelsäure verbindet es sich zu einer weissen, kleisterähnlichen Masse, aus welcher es durch Wasser unverändert abgeschieden wird. Die concentrirte Chlorwasserstoffsäure nimmt Eisen daraus auf; es wird Eisenchlorid in der Flüssigkeit aufgelöst, und Wasserstoffeisencyanür bleibt unaufgelöst zurück. Schwefelwasserstoff, Eisen- und Zinnfeile, jedes für sich mit Wasser und Berlinerblau eingeschlossen, entziehen diesem einen Theil des Cyans und verwandeln es in Cyanür. Von Salzbasen wird es zersetzt, es scheidet sich Eisenoxyd ab, und Cyan nebst Eisencyanür werden ausgezogen. Von Quecksilberoxyd wird es zersetzt; die Flüssigkeit löst Quecksilbercyanid auf, und hinterlässt eine eigene, nicht weiter untersuchte Verbindung von brauner Farbe, welche ein eigenes basisches Salz zu sein scheint; Säuren lösen Eisenoxyd daraus auf und stellen das Berlinerblau wieder her. Erhitzt man das Berlinerblau in einem Destillationsapparate, so giebt es erst ein wenig Wasser, darauf ein wenig Cyanammonium, und dann kommt kohlensaures Ammoniak, von Feuchtigkeit begleitet, bis die Operation beendigt ist. Es bleibt eine schwarze kohlige Masse in der Retorte zurück, ein Kohlenstoffeisen, welches bis zum Glühen erhitzt mit vieler Lebhaftigkeit verglimmt und das Tricarburetum des Eisens zurücklässt. Die Bestandtheile des Berlinerblaus sind demnach, als wasserfreies Salz betrachtet, Eisencyanür und Eisencyanid, und zwar 37,56 Eisencyanür und 62,44 Eisencyanid, oder 44,43 Eisen, 29,82 Stickstoff und 25,75 Kohlenstoff, nämlich aus der Formel $3\,Fe\,\mathrm{N\,C} + 2\,\mathrm{Fe}\,(\mathrm{N\,C})^3 = 5343{,}690$ berechnet. Dieses Salz kann aber nicht ohne Wasser bestehen, und wenn wir es als mit 10 At. Wasser verbunden, also als $3\,Fe\,\mathrm{N\,C} + 2\,\mathrm{Fe}\,(\mathrm{N\,C})^3 + 10\,\dot{\mathrm{H}} = 6468{,}480$ betrachten, so erhalten wir als Resultate der stöchiometrischen Rechnung: 31,03 Eisencyanür; 51,58 Eisencyanid und 17,39 Wasser, oder: Eisen 36,71; Stickstoff 24,63; Kohlenstoff 21,27; Wasser 17,39. Nimmt man aber an, dass das Salz 1 At. Wasser weniger enthalte, also $3\,Fe\,\mathrm{N\,C} + 2\,\mathrm{Fe}\,(\mathrm{N\,C})^3 + 9\,\dot{\mathrm{H}} = 6356{,}001$ sei, so ergiebt die Rechnung folgendes Verhältniss der Bestandtheile: Eisen 37,358; Stickstoff 25,068; Kohlenstoff 21,647; Wasser 15,927. Die Resultate beider Rechnungen stimmen aber nicht genau mit den Resultaten der chemischen Analyse. Aus einem bei + 108° R. im luftleeren Raume ausgetrockneten Berlinerblau erhielt BERZELIUS als die elementaren Bestandtheile des durch die Hitze zerlegten Cyans und des nicht völlig verjagten Wassers: Eisen 40,24; Stickstoff 21,24; Kohlenstoff 18,24; Wasser, d. h. Wasserstoff und Sauerstoff 19,60. S. = 99,32.

Das Berlinerblau, welches vor einiger Zeit als Heilmittel in Pulverform gegen Fieber, auch gegen Ruhr, angewendet worden ist, kann nur im reinen Zustande hierzu angewandt werden. Auf seine Reinheit prüft man es durch Digestion mit verdünnten Säuren, welche auf das reine Präparat nicht wirken, aus dem käuflichen aber Thonerde u. s. w. auflösen.

Das Berlinerblau kann in Wasser löslich gemacht werden. Zu diesem Ende zieht man aus dem gewöhnlichen Berlinerblau Thonerde und überschüssiges Eisenoxyd aus, indem man es mit Salzsäure übergiesst, und einige Stunden damit stehen lässt, woraus die Säure wieder gut ausgewaschen wird; oder man

Digitized by Google

nimmt sogenanntes Pariserblau, welches rein ist. Wird das reine Berlinerblau mit $\frac{1}{6}$ seines Gewichts krystallisirter Oxalsäure und ein wenig Wasser gerieben, bis alles vollkommen vermischt ist, so löst sich das Eisensalz mit Beibehaltung seiner Farbe in zugesetztem Wasser auf, so dass die Lösung durch Papier filtrirt werden kann. Bleibt etwas ungelöst, so löst es sich in mehr zugesetztem Wasser auf. Zur Verdünnung wendet man so viel Wasser an, dass dieses 40 bis 50 Mal so viel an Gewicht beträgt, als das Berlinerblau. Man erhält eine tief blaue Flüssigkeit, die als Saftfarbe und zum Schreiben als Tinte gebraucht werden kann.

Wenn ein Eisenoxydulsalz durch Kaliumeisencyanid gefällt wird, so erhält man einen dem Berlinerblau ganz ähnlichen unlöslichen Niederschlag, der aber nach VOELKEL's Untersuchungen nicht eine mit demselben gleiche Zusammensetzung hat, sondern auf 3 Aeq. Eisencyanür nur 1 Aeq. Eisencyanid enthält, $3\,K\,Cy + Fe\,Cy^3$.

Das Eisencyanür verbindet sich, ausser mit dem Eisencyanid, noch mit den meisten Cyanmetallen, und bildet so eine grosse Reihe von Doppelsalzen, von denen die mit den eigentlichen Metallen ebenfalls in Wasser unauflöslich sind. Hierdurch wird das Kaliumeisencyanür ein Reagens auf Metallsalze, und ganz besonders auf Kupfersalze, weil das Eisencyanürkupfercyanid als rother Niederschlag ausscheidet, oder in sehr geringer Menge die kupferhaltige Flüssigkeit roth färbt. Die übrigen Doppelsalze sind meistens farblos.

Ferrum hydrico-aceticum in Aqua. *Wasseressigsaures Eisen in Wasser.*

(Liquor Ferri oxydati hydrato-acetici. *Wasseressigsaure Eisenoxydflüssigkeit.*)

Nimm: *Eisenhydrat in Wasser zwei Theile,*
Essigsaure Eisenflüssigkeit einen Theil.

Mische es zum Dispensiren.

Sie sei trübe, von braunrother Farbe.

Dem hier sich bildenden basisch essigsauren Eisenoxyde, im höchst fein zertheilten Zustande in Wasser suspendirt, wird von Einigen eine noch grössere Wirksamkeit gegen Arsenikvergiftung zugeschrieben, als dem Eisenoxydhydrat, wovon bei *Ferrum hydricum in Aqua* die Rede sein wird. Es kann sogleich aus den Bestandtheilen zusammengemischt werden.

Ferrum hydricum. *Eisenhydrat.*

(Ferrum oxydatum fuscum. *Braunes Eisenoxyd.* Ferrum carbonicum *Kohlensaures Eisen.* Crocus Martis aperitivus. Hydras ferricus. *Eisenoxydhydrat.*)

Nimm: *Reines schwefelsaures Eisen ein Pfund.*

Löse es auf in

sechs Pfunden warmen destillirten Wassers.

In die Auflösung tröpfele nach dem Erkalten und Filtriren eine aus

Vierzehn Unzen rohen kohlensauren Natrons und
dem Vierfachen destillirten Wassers

Digitized by Google

bereitete und filtrirte Flüssigkeit, oder soviel als von dieser Flüssigkeit zur Niederschlagung erfordert wird.

Der Niederschlag werde auf einem Filtrum abgesondert, und zuerst mit *heissem gemeinen* und darauf mit *destillirtem Wasser* ausgesüsst, ausgepresst, bei sehr gelinder Wärme getrocknet, und in einem gut verschlossenen Gefässe aufbewahrt.

Es sei ein sehr feines rothbraunes Pulver, mit Chlorwasserstoffsäure aufbrausend.

Bei *Ferrum* finden sich die Oxydationsstufen des Eisens angegeben. Die beiden mittleren, das Oxydul und Oxyd, sind als Heilmittel angewendet worden. Das Eisenoxydul wurde von LEMERY dem Jüngeren 1735 unter dem Namen Eisenmohr, *Aethiops martialis*, in den Heilapparat eingeführt, und von ihm durch Uebergiessen des gefeilten Eisens mit Wasser, öfteres Umrühren, langes Stehenlassen, und endlich durch Abschlämmen vom regulinischen Eisen bereitet. Hierdurch konnte aber kein reines Eisenoxydul, sondern nur eine Verbindung von Eisenoxydul und Oxyd, und zwar in abwechselnden Verhältnissen, erhalten werden. Da überdem diese Bereitungsweise auch sehr langweilig war, so wurden bald andere Methoden zur Darstellung eines reinen Eisenoxyduls versucht, unter denen nur die von VAUQUELIN empfohlene, ein nach richtigen Verhältnissen bereitetes Gemenge aus Eisenoxyd und metallischem Eisen zu glühen, um durch Vertheilung des Sauerstoffs das verlangte Präparat zu erhalten, zu erwähnen ist. Unsere vorige Pharmakopöe hatte das von MAJAULT angegebene Verfahren aufgenommen, das Eisenoxyd mit Baumöl zu einer schmierigen Masse zu machen, und in einem Tiegel oder Kruke so lange zu glühen, als noch Rauch oder Flamme aufsteigt. Die rückständige schwarze Masse, *Ferrum oxydulatum nigrum, Oxydum ferrosum nigrum*, wurde für mit fein zertheilter Kohle gemengtes Eisenoxydul gehalten, welche Annahme sich aber als unrichtig ausgewiesen hat. Aus dem durch Hitze zersetzten fetten Oele entwickeln sich brennbare Gase, Kohlenoxyd- und Kohlenwasserstoffgas, welche schon bei + 250° C. = 200° R. das Oxyd in den äussern Theilen der Masse zu Metall reduciren, wogegen die inneren Theile nur zu Oxydul oder auch gar nicht reducirt werden, so dass ein veränderlich zusammengesetztes Gemenge von metallischem Eisen, Eisenoxydul und Eisenoxyd erhalten wird. So fand KARL BUCHNER (Repert. 1845. XXXVII. 1.) als Mittel aus mehreren Analysen ein Gemenge von 8,334 Kohle, 47,460 Eisenoxyd, 41,366 Eisenoxydul und 22,834 metallischem Eisen, oder 8,334 Kohle, 72,233 Eisen und 19,433 Sauerstoff. Ein ziemlich oxydfreies Präparat wird nach der von PREUSS (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1838. XXVI. 96.) angegebenen, auch von WÖHLER (ebend. XXVIII. 92.) empfohlenen Methode erhalten, die darin besteht, dass man 4 Th. gepulvertes Eisen und 5 Th. Eisenoxyd in einem Kolben mit der 2—3fachen Menge Wassers übergiesst, und einige Zeit hindurch in einer Temperatur digerirt, die bis zum Sieden steigen kann. Der Inhalt wird intensiv schwarz, bedeckt sich mit schwarzem Schaume, und entwickelt ein widerlich riechendes Gas. Man digerirt, bis sich die Flüssigkeit vom Niederschlage klar abscheidet. Das gebildete Eisenoxydul lässt sich vom metallischen Eisen leicht abschlämmen, worauf man es auf einem Filtrum sammelt, dasselbe, sobald die Flüssigkeit abgelaufen ist, zusammenschlägt, zwischen Löschpapier abpresst, und schnell in erhitzter Luft trocknet. Man erhält ein völlig schwarzes, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver. Indessen hat die jetzige Pharmakopöe das Eisenoxydul gar nicht mehr aufgenommen.

Digitized by Google

Das Eisenoxyd ist bereits im 8. Jahrhunderte von GEBER aufgeführt. KUNKEL, in der letzten Hälfte des 17. Jahrhunderts, gab ein Verfahren an, das braunrothe Eisenoxyd, *Crocus Martis adstringens*, durch heftiges Erhitzen des gefeilten Eisens in einem weiten offenen Tiegel unter beständigem Umrühren darzustellen. ZWÖLFER lehrte zu derselben Zeit dieses Präparat durch Verpuffen des Eisens mit Salpeter und Auswaschen des Rückstandes bereiten. Im Jahre 1698 beschrieb STAHL ein anderes Verfahren zur Darstellung des Eisenoxydes, welches darin bestand, dass seine Stahltinktur (*Tinctura Martis alcalina Stahlii*) durch Säuren zerlegt, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet wurde. Dieses Präparat, durch sein Hydratwasser vom vorigen verschieden, erhielt den Namen *Crocus Martis aperitivus Stahlii*. Wer sich der besseren Bereitungsweise, dieses Eisenoxydhydrat aus dem schwefelsauren Eisenoxydul durch Zersetzung mit Alkalien darzustellen, zuerst bedient habe, ist nicht mit Gewissheit anzugeben. WESTRUMB scheint sie in seinem Handbuche der Apothekerkunst 1798 zuerst aufgenommen zu haben.

Das reine Eisenoxyd war noch von der vorigen Pharmakopöe als *Ferrum oxydatum rubrum*, *Oxydum ferricum* aufgenommen worden. Zur Darstellung desselben wurden 12 Th. reines krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul mit 1 Th. salpetersaurem Kali gemengt, und das Gemenge in einem Tiegel so lange geglüht, bis keine Dämpfe mehr aufsteigen, und die Masse eine rothe Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit destillirtem Wasser ausgekocht, bis alle salzigen Theile entfernt waren, worauf das feine rothe Pulver getrocknet wurde. In diesem Falle erfolgt die höhere Oxydation des Oxyduls in dem angewandten Eisensalze zu Oxyd auf Kosten der Salpetersäure in dem salpetersauren Kali, unter Mitwirkung der Wärme in kurzer Zeit vollständig, wobei zugleich das Kali, welches seine Säure eingebüsst hat, die Schwefelsäure aus dem Eisensalze aufnimmt, so dass, wenn das neu entstandene, in kaltem Wasser etwas schwer lösliche, schwefelsaure Kali durch kochendes Wasser ausgezogen worden, reines Eisenoxyd zurückbleibt, vorausgesetzt, dass das richtige Verhältniss von salpetersaurem Kali angewandt worden war, weil bei einem zu geringen Verhältnisse etwas Schwefelsäure bei dem Eisenoxyde bleiben, bei einem zu grossen aber etwas Kali von dem Oxyde gebunden wird. Dieses Präparat ist jetzt nicht mehr officinell.

Die jetzige Pharmakopöe hat von den Oxyden des Eisens nur das *Ferrum hydricum* aufgenommen, welches aber keineswegs reines Eisenoxydhydrat ist.

Wenn schwefelsaures Eisenoxydul mit kohlensaurem Natron in Berührung kommt, so erfolgt eine gegenseitige Zersetzung, indem die mächtigere Base, das Natron, und die mächtigere Säure, die Schwefelsäure, durch starke Verwandschaft zu einander hingezogen, sich mit einander verbinden zu schwefelsaurem Natron, welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Das ausgeschiedene Eisenoxydul nimmt wenigstens einen Theil der Kohlensäure auf, und fällt als unauflösliches kohlensaures Eisenoxydul zu Boden. Das Eisenoxydul zeigt aber, wie bei *Ferrum* bereits angegeben worden ist, ein grosses Bestreben, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und sich zu Oxyd zu oxydiren. Das erfolgt denn auch hier während des Trocknens des Niederschlages, wobei zugleich ein bedeutender Theil der an das Oxydul gebunden gewesenen Kohlensäure entweicht. Doch geht nicht alles Oxydul in Oxyd über, und ersteres hält Kohlensäure zurück, und deswegen ist es unter dem Namen *Ferrum carbonicum* als Heilmittel angewandt worden. Da jedoch das auf diese Weise dargestellte Präparat so wenig Kohlensäure enthält, dass es der Benennung nicht entspricht, so schlug BUCHNER vor, die Auflösung des Eisenoxydulsalzes in einer fest verschliessbaren Flasche durch überschüssiges kohlensaures Ammoniak zu zersetzen, den Niederschlag

Digitized by Google

absetzen zu lassen, durch ausgekochtes Wasser auszuwaschen, ihn dann erst auf einem Filtrum zu sammeln, durch Alkohol das Wasser zu entfernen, den Niederschlag zwischen Fliesspapier zu pressen und ihn dann möglichst schnell zu trocknen. Das zarte braune Pulver war keineswegs reines kohlensaures Eisenoxydul, enthielt jedoch, neben Eisenoxydhydrat, noch so viel Kohlensäure, dass beim Uebergiessen mit Säure starkes Aufbrausen erfolgte. Moldenhawer empfahl, heisses Wasser zum Auswaschen des Niederschlages anzuwenden, das Filtrum mit Aether zu befeuchten, auszupressen und unter der Glocke der Luftpumpe auszutrocknen; das auf diese Weise erhaltene weissgrünliche Pulver zeigte alle Eigenschaften eines kohlensauren Eisenoxyduls. Nach Wittstein wird der höheren Oxydation des Eisenoxyduls fast gänzlich vorgebeugt, wenn man nicht allein heiss präcipitirt, sondern auch das Ganze sogleich nach der Präcipitation etwa $^1/_4$ Stunde kochen lässt. Hierdurch geht der Niederschlag mehr zusammen, ohne an Kohlensäure zu verlieren, und lässt sich dann besser auswaschen. Die völlige Austrocknung wird zweckmässig in Blasen bewirkt, in denen auch das Präparat aufbewahrt werden kann. Diese Methode war schon früher von Daun vorgeschlagen worden. Auf eine sehr leichte Art kann, wie Becker und Klauer gefunden haben, die höhere Oxydation des gefällten kohlensauren Eisenoxyduls während des Trocknens verhütet werden, wenn man den in einer verstopften Flasche ausgewaschenen Niederschlag nach dem Abpressen mit etwa 2 Th. Zucker vermischt und ihn dann bei gelinder Wärme eintrocknet, wodurch man ihn von schwärzlich-grüner Farbe und nur mit wenig Oxyd vermischt erhält. Dieses Präparat könnte als *Ferrum carbonicum saccharatum* bezeichnet werden. Birkholz (Archiv d. Pharm. 1845. XLIII. 11.) löst Eisen in Schwefelsäure auf, filtrirt die Auflösung in eine Flasche mit Weingeist, wäscht den entstandenen weissen Niederschlag mit Weingeist, und trocknet ihn zwischen Fliesspapier. 4 Th. des so erhaltenen Krystallpulvers werden mit 3 Th. trocknen, fein zerriebenen, kohlensauren Natrons und 1 Th. fein zerstossenem Zucker innig gemengt, auf die glatte Seite eines nicht zu starken weissen Lederstücks geschüttet, und dieses mit einem Bindfaden fest zusammengebunden. Dieser Beutel wird in eine Flasche mit weiter Oeffnung gebracht, die mit heissem Wasser angefüllt ist, und diese dann mit Blase verbunden. Das Auswaschen mit frischem Wasser wird so lange wiederholt, bis dieses kein Salz mehr auszieht. Hierauf wird der Beutel herausgenommen, äusserlich mit Zuckerpulver bestrichen, zwischen mehrfach zusammengelegtes Fliesspapier gebracht, und an einem mässig warmen Orte getrocknet. Nach dem Oeffnen des Beutels erhält man das kohlensaure Eisenoxydul als ein zartes, grünlich graues Pulver, welches sich gut aufbewahren lässt. Aehnlich ist das Verfahren, um das kohlensaure Eisenoxydul zu bereiten, welches die *Pilulae ferruginosae Valettii* ausmacht, wovon dort die Rede sein wird.

Wegen der Schwierigkeit, ein kohlensaures Eisenoxydul von stets gleicher Beschaffenheit vorräthig zu halten, wird häufig von den Aerzten die zweckmässige Methode befolgt, das Präparat im Augenblicke des Gebrauchs zu bereiten, indem gepulvertes schwefelsaures Eisenoxydul und zu Pulver zerfallenes kohlensaures Natron, jedes als besonderes Pulver, beim Gebrauche mit Wasser zusammengemischt werden, wodurch unschädliches schwefelsaures Natron und wirksames kohlensaures Eisenoxydul gebildet werden. Nimmt man krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul und zu Pulver zerfallenes kohlensaures Natron zu gleichen Theilen, so ist man sicher, dass eine völlige Zersetzung des schwefelsauren Eisensalzes bewirkt worden sei; der geringe Ueberschuss des kohlensauren Natrons ist im Allgemeinen nicht nachtheilig. Doch scheint das kohlensaure Eisenoxydul nicht die grossen Erwartungen erfüllt zu haben, die man von ihm als Heilmittel gehegt hat.

Digitized by Google

Das nach Vorschrift der Pharmakopöe bereitete *Ferrum oxydatum fuscum s. Ferrum carbonicum* enthält ausser der Kohlensäure einen Antheil Wasser chemisch gebunden, und wenn wir den kleinen Antheil Kohlensäure bei demselben unberücksichtigt lassen, so werden wir das auf jene Weise dargestellte Eisenoxyd als ein Hydrat, also als Eisenoxydhydrat, betrachten können. Das Eisenoxydhydrat besteht nach BERZELIUS aus 85,3 Eisenoxyd und 14,7 Wasser, und wir müssen es nach den Resultaten der Analyse für eine Verbindung von 2 At. Eisenoxyd und 3 At. Wasser halten, $\ddot{F}e^2\dot{H}^3$. Das Eisenoxyd enthält dann darin zweimal so viel Sauerstoff als das Wasser. Nach SOUBEIRAN's Untersuchungen (Pharm. Centralbl. 1830. S. 441) ist der *Crocus Martis aperitivus* der wesentlichen Zusammensetzung nach ein Eisenoxydhydrat mit 3 At. Wasser, $\ddot{F}e\dot{H}^3$, jedoch gemengt mit veränderlichen und unbestimmten Quantitäten von basisch kohlensaurem Eisenoxyde und zuweilen von neutralem kohlensauren Eisenoxydul. Der von SOUBEIRAN analysirte *Crocus Martis* bestand aus 71,4 Eisenoxyd, 20,0 Wasser und 8,3 Kohlensäure. Wahrscheinlicher ist aber wohl, dass immer noch kohlensaures Eisenoxydul beigemischt ist, wie aus einem Versuche LIEBIG's hervorgeht, denn mit rothem Cyaneisenkalium (Kaliumeisencyanid) wurde Berlinerblau erhalten, was ohne Oxydulgehalt nicht erfolgen konnte. Eisenoxydhydrat findet sich in der Natur als Brauneisenstein. Auch ist der trockne dunkelgelbe Rost, welcher sich in feuchter Luft an der Oberfläche des Eisens bildet, oft von gleicher Beschaffenheit, nicht selten aber enthält er zugleich kohlensaures Eisenoxydul. Wird das Eisenoxydhydrat einem starken Glühfeuer ausgesetzt, so lässt es sein Hydratwasser, auch die geringe Menge Kohlensäure fahren, und wird zu rothem Eisenoxyde.

Ferrum hydricum in Aqua. *Eisenhydrat in Wasser.*

(Liquor Ferri oxydati hydrati. *Eisenoxydhydratflüssigkeit.*)

Nimm: *Anderthalbchloreisen-Flüssigkeit vier Unzen,*
Destillirtes Wasser vier Pfund.

Setze unter Umrühren schnell hinzu

Aetzammoniakflüssigkeit sieben Unzen,

oder *so viel,* dass das Ammoniak etwas vorwaltet. Den Niederschlag sammele auf einem Filtrum, wasche ihn sorgfältig aus, trage ihn dann noch feucht und eine breiartige Masse darstellend in eine Flasche und setze hinzu

destillirtes Wasser so viel, dass das Gewicht der ganzen Mischung *sechszehn Unzen* betrage.

Bewahre es in einem verschlossenen Gefässe auf.

Es sei trübe, von rothbrauner Farbe; bei der Dispensirung muss es gut umgeschüttelt werden.

BUNSEN und BEATHOLD haben zuerst die grosse Wirksamkeit des Eisenoxydhydrats gegen Arsenikvergiftung nachgewiesen. Die Wirksamkeit desselben beruht auf der Unlöslichkeit des arsenigsauren Eisenoxydes. Damit aber dieses sich bilden, damit das Eisenoxyd die dem Organismus zugeführte auflösliche arsenige Säure binden könne, und dadurch unschädlich mache, ist es nothwen-

Digitized by Google

dig, dass das Eisen vollkommenes Oxyd, frei von Oxydul, sei, und sich im Zustande des feuchten Hydrats befinde. Ist etwas Oxydul beigemischt, so verbindet sich die arsenige Säure vorzugsweise mit diesem, und giebt eine nicht ganz unlösliche, und daher giftig wirkende Verbindung. Nach der von BUNSEN und BERTHOLD gegebenen Vorschrift soll eine vollständig bewirkte Auflösung des reinen schwefelsauren Eisenoxyduls — damit sich nämlich nicht basisch schwefelsaures Eisenoxyd ablagere — durch in der Hitze in kleinen Portionen zugesetzte Salpetersäure völlig oxydirt, und nach dem Erkalten die vollkommen klare Auflösung durch Aetzammoniak im geringen Ueberschusse niedergeschlagen werden. Ein Zusatz von Schwefelsäure zu der Auflösung des Eisensalzes in dem Verhältnisse von 3 zu 17 ist aus den bei *Ferrum cyanatum* entwickelten Gründen auch hier vortheilhaft, geschieht dies nicht, so ist eine um so grössere Menge Salpetersäure erforderlich, damit alles Eisenoxyd aufgelöst werde. Dass nur völlig reines, selbstbereitetes, schwefelsaures Eisenoxydul, nicht aber der käufliche Eisenvitriol, hierzu angewandt werden dürfe, ist wohl kaum besonders hervorzuheben nöthig. In dem aus letzterem Salze bereiteten Eisenoxyde hat SARZEAU Zinn gefunden, und ORFILA will selbst darin Arsenik gefunden haben.

BERZELIUS erinnert gegen die Oxydation durch Salpetersäure, dass es kaum möglich sei, das Eisen ganz vollkommen dadurch zu oxydiren, indessen wird diese Besorgniss von den Herausgebern unserer Pharmakopöe (s. *Liquor Ferri sesquichlorati*) nicht getheilt. Nach BERZELIUS soll in die Auflösung des Eisenoxydulsalzes Chlorgas geleitet werden, bis sie stark nach Chlor riecht, und nicht eine Spur von Oxydulsalz mehr übrig ist, bis also Kaliumeisencyanid kein Berlinerblau mehr erzeugt. Wird eine schnelle Bereitung erfordert, so setzt man etwas freie Schwefelsäure und fein geriebenes chlorsaures Kali, das etwa $^1/_{10}$ vom Gewichte des krystallisirten schwefelsauren Eisenoxyduls beträgt, zu, und erhitzt das Gemisch, welches nach chloriger Säure riechen muss, ehe es gefällt wird.

Unsere Pharmakopöe hat Eisenchloridlösung anzuwenden vorgeschrieben, deren Bereitungsweise bei *Liquor Ferri sesquichlorati* angegeben werden wird, aus welcher, wenn sie frei von Eisenchlorür ist, durch Alkalien gleichfalls nur Eisenoxyd gefällt wird. Das vorgeschriebene Fällungsmittel ist Aetzammoniak. Aetzendes Kali oder Natron darf zum Fällen nicht angewandt werden, weil, wie schon bei *Ferrum* angegeben worden ist, ein Theil des im Ueberschusse, wie es nothwendig ist, zugesetzten Alkali's sich mit dem Eisenoxyde verbindet, und bei der Anwendung desselben gegen Arsenikvergiftung sich auflösliches arsenigsaures Kali bilden würde, welches noch schädlicher ist, als das arsenigsaure Eisenoxydul. Auch das kohlensaure Kali darf nicht zum Fällen angewandt werden, weil auch hierdurch das Eisenoxyd ein wenig alkalihaltig gefällt wird, was aber nicht statt findet, wenn, wie BERZELIUS vorschreibt, die Fällung mit zweifach kohlensaurem Kali in der Kälte geschieht. Das gefällte Oxydhydrat wird mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, nicht mit kochendem Wasser, und ist dann so aufgequollen, dass es ein Magma bildet, welches mit der vorgeschriebenen Menge destillirten Wassers verdünnt wird, so dass die trübe rothbraune Mischung ein bestimmtes Quantum Eisenoxydhydrat enthält. Die Pharmakopöe giebt bei *Liquor Ferri sesquichlorati* an, dass 100 Th. desselben 16,66 Th. Eisen enthalten, welche gleich sind 23,8 Eisenoxyd. Das aus 4 Unzen *Liquor Ferri sesquichlorati* gefällte Eisenoxyd soll mit so viel Wasser verdünnt werden, dass das Gewicht des Ganzen 16 Unzen betrage. Die 4 Unzen = 1920 Gran *Liquor Ferri sesquichlorati* enthalten aber 457 Gran Eisenoxyd, denn 100 : 23,8 = 1920 : 457. Diese 457 Gran Eisenoxyd sind demnach in dem Gemische von 16 Unzen enthalten, und es finden sich also in jeder Unze desselben $28^1/_2$ Gran Eisenoxyd. Da aber das Eisenoxyd im trocknen Zustande ganz

Digitized by Google

unwirksam gegen Arsenikvergiftung ist, so muss es im noch feuchten Zustande in Wasser gebracht, und in dieser Form aufbewahrt werden.

WITTSTEIN (BUCHN. Repert. 1846. XLIII. 366.) hat die sehr beachtenswerthe Beobachtung gemacht, dass das unter Wasser aufbewahrte Eisenoxydhydrat nach einiger Zeit aus dem amorphen in den, unterm Mikroskope deutlich wahrnehmbaren, krystallinischen Zustand übergeht; die kleinen Krystallbruchstücke sind dunkelgelb und lassen das Licht ziemlich gut durch. Diese Veränderung scheint schon nach einem halben Jahre erfolgt zu sein. Mit dem Uebergange in die Krystallgestalt vermindert sich auch der Wassergehalt des Hydrats, das jetzt nur halb so viel Wasser enthält. Beide Umstände, d. h. die krystallinische Beschaffenheit und der geringere Wassergehalt, berauben den Niederschlag der Eigenschaft, in Essigsäure und andern organischen schwachen Säuren, wie Weinsäure, Citronensäure, leicht auflöslich zu sein. Da es mir sehr wahrscheinlich war, dass eine solche Beschaffenheit des Eisenoxydhydrats auch seine Wirksamkeit als Antidotum gegen Arsenikvergiftung beeinträchtigen möchte, so wurde ein solches Hydrat, welches über ein Jahr lang unter Wasser aufbewahrt worden war, mit zu diesem Zwecke frisch gefälltem Hydrate verglichen. Beide Niederschläge auf einem Filtrum gesammelt, zeigten schon äusserlich eine bedeutend verschiedene Beschaffenheit. Während das frisch gefällte Eisenoxydhydrat im feuchten Zustande eine rothbraune, etwas teigige Masse darstellte, war die Farbe des aufbewahrten Präparats mehr gelbroth, ein körniges, nicht zusammenhängendes Pulver darstellend. Von beiden wurden kleine Antheile zur Trockne und unter das Mikroskop gebracht; eine deutlich krystallinische Bildung der Theilchen konnte jedoch selbst bei 330maliger Vergrösserung weder von meinem Freunde noch von mir wahrgenommen werden, wohl aber, dass sich die Theilchen zu Conglomeraten vereinigt hatten. Von Essigsäure wurde das frisch gefällte noch feuchte Eisenoxydhydrat, wie gewöhnlich, leicht und vollkommen aufgelöst, wogegen das conglomerirte auf dem Boden der Röhre liegen blieb, und die darüber stehende Säure nach 24 Stunden kaum gefärbt erschien, was sich selbst nach 3 Tagen wenig verändert hatte. Jetzt wurden von beiden Niederschlägen gleiche Quantitäten mit gleichen Mengen einer Arsenikauflösung in Berührung gebracht; aus der Flüssigkeit mit dem frisch gefällten Eisenoxydhydrate war bald die arsenige Säure verschwunden, wogegen die mit dem älteren Präparate gemischte Flüssigkeit, von Zeit zu Zeit geprüft, selbst nach 24stündiger Digestion bei zuletzt beinahe bis zum Sieden gesteigerter Temperatur eine starke Reaction auf Arsenik beibehalten hatte. Es ergiebt sich hieraus die Nothwendigkeit, das Eisenoxydhydrat wenigstens halbjährlich wieder in Salzsäure aufzulösen, und frisch durch Ammoniak zu fällen, damit in etwa vorkommenden Vergiftungsfällen sich das Präparat nicht wirkungslos erweise.

Ferrum jodatum saccharatum. *Eisenjodür mit Zucker.*

Nimm: *Gepulvertes Eisen eine Drachme.*

Giesse auf

Destillirtes Wasser fünf Drachmen.

Dann wirf allmählig hinzu

Jod eine halbe Unze,

und stelle es bei gelinder Wärme, unter bisweiligem Umschütteln, bei Seite, bis die braunrothe Farbe in eine grünliche umgeändert ist. Die

Digitized by Google

Flüssigkeit filtrire sehr schnell, wasche das Filtrum mit wenig destillirtem Wasser ab, und mische der erhaltenen Flüssigkeit sogleich hinzu

Gepulverten *Milchzucker anderthalb Unzen.*

Die Auflösung werde im Dampfbade bei einer Wärme von 40 bis 50° C. = 32 bis 40° R. abgedampft, und die zähe Masse mit einem Zusatze von

einer Unze Milchzucker

in ein Pulver gebracht.

Bewahre es in einem gut verschlossenen Gefässe vorsichtig auf.

Es sei ein gelblich weisses Pulver, in sieben Theilen Wasser auflöslich. Sechs Gran enthalten einen Gran Jod.

Wenn Jod und Eisen im feuchten Zustande in Berührung gebracht werden, so tritt ein heftiges Aufeinanderwirken, und in Folge des chemischen Prozesses Erhitzung ein, die desto stärker ist, je grössere Massen zur gegenseitigen Einwirkung gelangen. Es ist daher nöthig, eine verhältnissmässige Menge Wasser anzuwenden, damit die Erhitzung nicht zu gross werde, auch das Jod nach und nach zu der Mischung aus Wasser und Eisen hinzuzusetzen, und fleissig umzuschütteln. Bei den zur Bereitung des vorstehenden Präparats anzuwendenden kleinen Mengen Jod und Eisen und der vorgeschriebenen Quantität Wasser kann keine starke Erhitzung eintreten, vielmehr wird es nöthig, die gegenseitige Einwirkung durch äussere gelinde Wärme zu unterstützen. Während dieser Reaction nimmt die Flüssigkeit eine dunkelbraunrothe Farbe an, welche in eine schwach grünliche übergeht, sobald sich alles Jod mit Eisen zu Eisenjodür verbunden hat. Sowie nun bei der Auflösung des metallischen Eisens in verdünnter Schwefelsäure bei überschüssig vorhandenem Eisen nur schwefelsaures Eisenoxydul gebildet wird; so entsteht auch nur Eisenjodür, wenn das Eisen gegen das Jod im Ueberschusse ist. 1 Aeq. Jod wiegt 1580,9, und 1 Aeq. Eisen 350, d. h. 1580,9 Jod erfordern 350 Eisen, 1 Th. Jod also, welche die Pharmakopöe anzuwenden vorschreibt, 0,886 Eisen, um Eisenjodür, FeJ, zu bilden. Statt 0,886 hat die Pharmakopöe 1 Th. Eisen vorgeschrieben, was also vollkommen ausreichend ist. Die schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit enthält demnach Eisenjodür, ein Salz, welches zwar krystallinisch, ähnlich dem Eisenchlorür, dargestellt werden kann, aber nur, wenn die Abdunstung der Flüssigkeit in einer tubulirten Retorte geschieht, durch welche Wasserstoffgas geleitet wird. Das Salz hat nämlich eine so grosse Neigung sich zu oxydiren, dass die Auflösung beim Abdampfen an der Luft sich sehr bald durch ausscheidendes basisches Eisenjodid zu trüben anfängt. Um dieser Oxydation vorzubeugen, lässt die Pharmakopöe der schnell filtrirten Flüssigkeit sogleich Milchzucker zumischen, welcher desoxydirend wirkt, und die nach dem Abdampfen zähe Masse mit einem nochmaligen Zusatze von Milchzucker zu Pulver reiben. Die Farbe des völlig unzersetzten Salzes ist eigentlich grün, die gelbliche deutet auf etwas Jodidgehalt, was nicht ganz vermieden werden kann, der jedoch nicht so weit gesteigert sein darf, dass die Farbe des Pulvers stark gelb oder gar braungelb erscheint. Dass dieses Präparat, welches ein leicht zerfliessliches und leicht oxydirbares Salz enthält, in einem gut verschlossenen Gefässe, vor dem Zutritte der Luft geschützt, aufbewahrt werden müsse, ergiebt sich aus dem Vorigen.

Das Eisenjodür, FeJ = 1930,9, besteht aus 84,87 Jod und 15,13 Eisen.

Digitized by Google

Rechnen wir in runden Zahlen auf 4 Th. Jod 1 Th. Eisen, so sind in 6 Gran des officinellen Präparats $^3/_4$ Gran Jod und $^1/_4$ Gran Eisen enthalten.

Ferrum phosphoricum oxydulatum. *Phosphorsaures Eisenoxydul.*

Nimm: *Reines schwefelsaures Eisen drei Unzen.*
Löse es auf in
dem Sechsfachen destillirten Wassers.
In die filtrirte Auflösung tröpfele hinein eine aus
fünf Unzen phosphorsauren Natrons
und
dem Sechsfachen destillirten Wassers
bereitete und filtrirte Flüssigkeit, oder so viel, als von dieser Flüssigkeit zur Niederschlagung erfordert wird.

Den Niederschlag wasche gut ab, trockne und bewahre ihn auf.

Es sei ein sehr feines, etwas graublaues Pulver.

Phosphorsaures Eisen kommt im Mineralreiche vor als sogenanntes krystallisirtes (Vivianit) oder erdiges Eisenblau, und letzteres findet sich an verschiedenen Orten, bisweilen in grosser Menge. Beim Torfstechen färben sich bisweilen die frischen, anfangs weissen Stichflächen in Berührung mit der atmosphärischen Luft blau, woraus hervorgeht, dass dieser Farbenwechsel auf Bildung einer höheren Oxydationsstufe beruht, wie dies beim Eisenoxydul und dessen Salzen gewöhnlich der Fall ist, und dass ferner das Eisenblau, die blaue Eisenerde, ein Gemenge oder eine Verbindung von phosphorsaurem Eisenoxydul und Oxyd sein müsse. Die künstlich dargestellten phosphorsauren Eisensalze sind besonders von RAMMELSBERG (POGG. Annal. d. Phys. u. Chem. 1845. LXIV. 440.) und gleichzeitig von WITTSTEIN (BUCHN. Repert. XXXIX. 445. u. XLI. 32.) untersucht worden.

Wenn eine im Sieden von Luft befreite Lösung von phosphorsaurem Natron mit einer von Oxydsalz freien Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul vermischt wird, so entsteht ein weisser käseähnlicher Niederschlag, der sich beim Umschütteln wieder auflöst, was fortdauert, bis eine gewisse Quantität von phosphorsaurem Natron hinzugekommen ist, dann verändert sich blos das Ansehen des Niederschlages beim Umschütteln, indem es dann aussieht, als wenn er vermindert worden wäre, und er wird halbdurchsichtig. Wird die Flüssigkeit filtrirt, ehe alles Eisenoxydul daraus niedergeschlagen worden ist, so erhält man auf dem Filtrum eine weisse Masse, die das neutrale Eisenoxydulsalz, $\dot{Fe}^2\dddot{P}$, ist, verbunden mit Wasser. Aber sie verändert sich sehr rasch beim Zutritte der Luft, und sie bekommt einen Stich ins Graublaue. Hiernach ist denn auch unser pharmaceutisches Präparat nicht reines phosphorsaures Eisenoxydul, sondern phosphorsaures Eisenoxyduloxyd, und zwar ist nach RAMMELSBERG das künstlich bereitete blaue Salz aus $2\dot{Fe}^3\dddot{P} + \ddot{Fe}^3\dddot{P}^2 + 16\dot{H}$ zusammengesetzt, zu welcher Formel im natürlichen krystallisirten Salze, dem Vivianit, noch $4\dot{Fe}^3\dddot{P}$ hinzukommen. WITTSTEIN dagegen fand je nach der verschiedenen Bereitungsweise das Verhältniss von Oxydul- und Oxydsalz nicht constant, vielmehr von 9:1 bis 2:1 wechselnd. Immer aber ist das Verhältniss des oxydirten Eisens zur Phosphorsäure, wie es auch RAMMELSBERG gefunden hat, 3:1. Dies ist denn auch

Digitized by Google

die Ursache, dass, wenn man schwefelsaures Eisenoxydul, $3\dot{Fe}\ddot{\ddot{S}}$, mit gewöhnlichem phosphorsauren Natron, $\dot{Na}^2\dot{\dot{H}}\ddot{\ddot{P}}$, fällt, die überstehende Lauge eine deutlich saure Reaction annimmt, denn der ausscheidende Niederschlag $\dot{Fe}^3\ddot{\ddot{P}}$ lässt in der Flüssigkeit $2\dot{Na}\ddot{\ddot{S}} + \dot{\dot{H}}\ddot{\ddot{S}}$ zurück. Der Erfolg bleibt derselbe, wenn auch ein Theil des Oxydulsalzes in Oxydsalz übergeht, und z. B. sich ein Salz bildet, welches nach der Formel von RAMMELSBERG zusammengesetzt ist, denn aus $12\dot{Fe}\ddot{\ddot{S}}$ und $4\dot{Na}^2\dot{H}\ddot{\ddot{P}}$ entstehen $2\dot{Fe}^3\ddot{\ddot{P}} + \ddot{Fe}^3\ddot{\ddot{P}}^2$ und $8\dot{Na}\ddot{\ddot{S}} + 4\dot{\dot{H}}\ddot{\ddot{S}}$. Der Vorgang ist jedoch nicht so einfach, weil die frei werdende Schwefelsäure die Bildung des unlöslichen phosphorsauren Eisensalzes hindert, so dass es nöthig wird, die Menge des phosphorsauren Natrons zu vermehren, und nach WITTSTEIN gelingt die Darstellung einer rein blauen Verbindung am sichersten, wenn man auf 2 At. Eisenvitriol 1 At. phosphorsaures Natron nimmt, was auf 3 Th. des ersteren 1 Th. des letzteren ausmacht. Unsere Pharmakopöe hat das Verhältniss von 3 : 5 vorgeschrieben. WITTSTEIN macht noch darauf aufmerksam, dass der Niederschlag sogleich abfiltrirt werden müsse, weil die überstehende (saure) Flüssigkeit durch Stehen eine gelblichweisse Oxydverbindung fallen lässt, und dass das Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur geschehen müsse, wenn ein blaues Präparat gewonnen werden soll.

Wenn bei Befolgung der in der Pharmakopöe gegebenen Vorschrift frisch bereitetes oxydfreies schwefelsaures Eisenoxydul mit phosphorsaurem Natron gefällt wird, so ist der ausscheidende Niederschlag, anfänglich fast gelatinös, beinahe farblos oder doch nur wenig graubläulich gefärbt. Bald aber wird schon in der Flüssigkeit die Farbe des Niederschlages deutlicher blau, was immer mehr zunimmt, wenn das gefällte Salz auf das Filtrum, und also mit der atmosphärischen Luft in Berührung gebracht wird. Hier muss dasselbe gut ausgewaschen und dann getrocknet werden, wobei ich die Anwendung einer mässigen Wärme nicht nachtheilig gefunden habe. Ueber die chemische Beschaffenheit dieses Präparats ist zwar mit Bestimmtheit anzugeben, dass es basisch phosphorsaures Eisenoxyduloxyd ist, aber, WITTSTEIN'S Versuchen zufolge, nicht, in welchem Verhältnisse Oxydul und Oxyd sich befinden, da dieses von ihm nicht constant gefunden wurde.

Ferrum pulveratum. *Gepulvertes Eisen.*

(Limatura Martis praeparata. *Präparirte Eisenfeile.*)

Es sei ein sehr feiner Staub, grau, von metallischem Glanze, frei von Kupfer.

Bewahre es in einem gut verstopften Glase.

Das Eisen ist sehr schwierig in das staubartig feine Pulver zu verwandeln, wie es zum medicinischen Gebrauche erforderlich ist; es gehören hierzu besondere Vorrichtungen, mittelst welcher das Pulverisiren des Eisens im Grossen bewirkt wird. Die Pharmakopöe hat daher auch das *Ferrum pulveratum* in die Tabula *A*, also unter die Präparate gestellt, deren Ankauf dem Apotheker gestattet ist. Derselbe hat also nur darauf zu sehen, dass das gekaufte Präparat gehörig fein, metallisch glänzend, nicht rostig, und völlig frei von Kupfer sei. Er muss aber auch auf die Aufbewahrung desselben die gehörige Sorgfalt verwenden, damit es nicht bei gestattetem Zutritte von feuchter atmosphärischer Luft zu rosten anfange, was dann bei diesem höchst fein zertheilten Eisen schnell fortschreitet, so dass das Präparat in gar nicht langer Zeit völlig unbrauchbar wird.

Digitized by Google

Ferrum sulphuricum purum. *Reines schwefelsaures Eisen.*
(Vitriolum Martis purum. *Reiner Eisenvitriol.* Sulphas ferrosus cum Aqua purus.)

Nimm: *Rohe Schwefelsäure zwei Pfund.*
Nachdem sie in einem gläsernen Kolben mit
Acht Pfunden gemeinen Wassers
verdünnt worden, schütte allmählig hinein
Eisendraht ein Pfund,
oder *so viel,* dass der letzte Antheil Eisen ungelöst zurückbleibt.
Zu der filtrirten Auflösung mische hinzu
Rohe Schwefelsäure eine halbe Unze.
Bringe sie in Krystalle, wasche diese ab, und bewahre sie, wenn sie in der Luft gut getrocknet sind, in kleinen verstopften Gefässen auf.

Sie müssen bläulichgrün sein, der Luft ausgesetzt in ein weissliches Pulver zerfallend, in zwei Theilen kalten und in gleichen Theilen heissen Wassers auflöslich.

Ferrum sulphuricum venale. *Käufliches schwefelsaures Eisen.*
(Vitriolum Martis. *Eisenvitriol. Grüner Vitriol.*)

Durchscheinende, grüne, mit der Zeit trübe werdende, dunkelgrüne Krystalle. Es besteht aus Eisenoxydul, Schwefelsäure und Wasser, gemeiniglich durch Kupfer und andere fremdartige Substanzen verunreinigt.

Wird in Bergwerksstätten bereitet.

Dieses Eisensalz im unreinen Zustande scheint schon den Alten bekannt gewesen zu sein. Gewiss hat man es im dritten Jahrhunderte v. Chr. schon gekannt, wahrscheinlich dadurch, dass es in den Schwefeleisen haltenden Gruben fertig gebildet vorgefunden wurde.

Als eine sehr gebräuchliche Handelswaare führt dieses Salz verschiedene Namen, als: Eisenvitriol, grüner Vitriol, Kupferwasser, welchen letzteren Namen es davon führt, dass man es an einigen Orten, wie namentlich zu Fahlun in Schweden, auf die Art gewinnt, dass man das Grubenwasser, welches ausser schwefelsaurem Eisenoxydul eine Menge schwefelsaures Kupferoxyd enthält, über Eisen leitet, wodurch das Kupfer niedergeschlagen, und statt dessen das Eisen aufgelöst wird. Das eisenhaltige Grubenwasser wird dann durch Gradirung, wie beim Kochsalze, concentrirt, bis es die Kosten des Einkochens lohnt. Häufiger wird dieses Salz aus dem natürlichen Schwefeleisen, Schwefelkies, durch Rösten, Verwitternlassen und Auslaugen gewonnen, wobei die gewöhnlich in der Lauge vorhandene freie Schwefelsäure durch zugesetztes Eisen gesättigt, und die Lauge dann zur Krystallisation befördert wird.

Da während der Operation ein Theil des schwefelsauren Eisenoxyduls sich in Oxyd verwandelt, welches nicht krystallisiren kann, so setzt man zu der Mutterlauge Eisen zu, welches dann das Oxyd in Oxydul verwandelt, so dass man noch mehrmals Eisenvitriol aus der Mutterlauge durch Krystallisation erhält.

Digitized by Google

Dieser Eisenvitriol ist aber nicht rein, da das Schwefeleisen auch andere Schwefelmetalle enthält, er enthält demnach fremde Erd- und Metallsalze, unter welchen die von Kupfer, Zink, Mangan, Thonerde, Talkerde und bisweilen Kalkerde die gewöhnlichsten sind. FICINUS (KASTN. Arch. X. 1827. S. 484) hat die Mischung kupferhaltiger Eisenvitriole untersucht und eine derselben zusammengesetzt gefunden aus: trockner Schwefelsäure 2,920; Eisenoxydoxydul 2,308; Kupferoxyd 0,800; eisenhaltigem Zinkoxyd 0,040; Eis (Krystallwasser D.) 3,962. S. = 10,000. Von Kupfer wird er durch eingelegtes Eisen befreit, aber von den übrigen ist er um so schwerer zu reinigen, da das Eisenoxydulsalz mit den meisten zusammenkrystallisirt und sich beinahe mit derselben Leichtigkeit wie diese Salze auflösen lässt. Sie mischen sich also in den krystallisirenden Vitriol ein, dessen ökonomische Anwendbarkeit auf verschiedene Art dadurch modificirt wird. Man findet im Handel den Vitriol gewöhnlich von zwei Hauptarten: grasgrün, in grossen Krystallen, deren Oberfläche weniger leicht mit Ocher bedeckt wird, und bläulichgrün, gewöhnlich mit verwittertem und zum Theil mit Ocher gemischtem Salzpulver gemengt. Ersteres enthält sowohl Oxydul als Oxyd, und letzteres ist das einfache Oxydulsalz, welches, während des Strebens, in dieses Doppelsalz überzugehen, verwittert und an der Oberfläche oxydirt wird. Das grüne Salz ist gewöhnlich reiner als das blauere.

v. BONSDORFF (POGGEND. Annal. 1834. I. S. 81) hat drei Hauptarten unterschieden: 1) die blaue oder grünlich blaue, wahrscheinlich aus einer sauren oxydfreien Auflösung gewonnen, oft etwas verwittert und mit einem weissen oder gelben Pulver überzogen vorkommend. Hierzu gehört der Eisenvitriol aus Fahlun und Dylta in Schweden, auch der englische Vitriol. 2) Die durch eine trübe oder schmuzig grüne Farbe und durch ein trocknes Aeussere sich unterscheidende Varietät, die sich auch an trockner Luft ohne Verwitterung erhält; wahrscheinlich aus einer neutralen, aber auch noch vom Oxydsalze freien Auflösung angeschossen, durch Einwirkung der Luft oberflächlich getrübt und hierdurch eben vor Verwitterung geschützt. Spült man die Krystalle mit ganz wenig, schwach durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser ab, so zeigt sich gleich eine schöne bläuliche, dem Salze ursprünglich angehörige Farbe und hält sich jetzt unverändert. Hierher gehört der in Deutschland vorkommende Vitriol. 3) Ein durch schöne grasgrüne oder beinahe smaragdgrüne Farbe und gleichsam fettes Aeussere ausgezeichneter Vitriol, aus einer viel Oxydsalz enthaltenden Soole krystallisirt, stark sauer reagirend, auch nach Abspülen mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser noch die grüne Farbe behaltend (zuletzt kommt jedoch auch hier die blaue zum Vorschein), sich ziemlich feucht haltend. Dieser Art war der Vitriol, den, aus den Moskau'schen Fabriken herrührend, v. BONSDORFF in Petersburg bei den Droguisten vorfand.

Um nun zum medicinischen Gebrauche ein völlig reines schwefelsaures Eisenoxydul zu haben, muss es in den Apotheken selbst bereitet werden. Kleine eiserne Nägel werden in der nach obiger Vorschrift verdünnten Schwefelsäure aufgelöst, wobei sich eine grosse Menge Wasserstoffgas entwickelt und mehrentheils ein schwarzes Pulver sich ausscheidet, welches aus der dem Eisen beigemischten Kohle und auch wohl etwas Kieselerde besteht. Da die Schwefelsäure, ein oxydirter Körper, sich mit dem metallischen Eisen nicht verbinden kann, so muss dieses gleichfalls erst in einen oxydirten Zustand übergeführt werden, und dieses geschieht hier auf Kosten des Wassers, dessen Sauerstoff das Eisen in Eisenoxydul verwandelt, dessen Wasserstoff gasförmig entweicht. Concentrirte Schwefelsäure greift daher das Eisen auch nur in der Wärme an, wo dann die Oxydation des Eisens auf Kosten der Schwefelsäure erfolgt, daher dieser Theil der Schwefelsäure als schwefligsaures Gas entweicht und oxydirtes

Digitized by Google

schwefelsaures Eisen im Rückstande bleibt. Ist aber die Schwefelsäure verdünnt, so wird, wie erwähnt, Wasser zersetzt; das hierbei entweichende Wasserstoffgas ist aber nicht rein, denn jedes Eisen enthält ein wenig Kohle, die sich bei der Auflösung mit dem frei werdenden Wasserstoffe verbindet, theils zu einem stinkenden Oele, welches beim Hindurchleiten des Gases durch Alkohol von diesem aufgenommen wird, theils zu gekohltem Wasserstoffgase. Während der Auflösung erhitzt sich die Flüssigkeit bedeutend, und diese Erhitzung wird dann noch durch künstliche Wärme des Sandbades vermehrt; hierauf wird die Auflösung noch heiss filtrirt und zur Krystallisation hingestellt. Es schiesst das Salz reichlich an, von dem durch weiteres Verdampfen in einem eisernen Kessel noch mehr erhalten wird und bildet durchsichtige, rhomboidale Prismen von schwach bläulichgrüner Farbe, die an trockner Luft verwittern, an der Oberfläche erst weiss, dann gelb werden und daher schnell dadurch getrocknet werden müssen, dass man sie auf einige Mal erneuertes Fliesspapier bringt und sie dann in einem gut verstopften Glase aufhebt. Nach v. Bonsdorff (a. a. O.) ist die Farbe des reinen Salzes mehr blau als grün, und die grüne Farbe des Eisenvitriols entsteht nur durch eine oberflächliche Zersetzung und gelbliche Trübung von Oxydsalz. Um einen völlig oxydfreien Eisenvitriol zu bereiten, giesst man die, am besten in gelinder Wärme bewirkte Auflösung des Eisens in verdünnter reiner Schwefelsäure in einen mit langem Halse und enger Mündung versehenen Glaskolben, setzt ein wenig Eisenfeile hinzu und lässt so lange kochen, bis sich nichts mehr auflöst, was durch eine, von ganz geringer Trübung abhängige, eigene dunkle bräunlichgraue Farbe der Flüssigkeit erkannt wird. Wenn die Auflösung so concentrirt worden ist, dass sie zum Krystallisiren geneigt ist, so fängt sie an zu schäumen, weshalb das Feuer jetzt vorsichtig zu leiten ist. Man filtrirt die Flüssigkeit durch einen Trichter mit möglichst enger Spitze, die unmittelbar den Boden des Gefässes berührt, damit die Flüssigkeit nicht durch die Luft falle; das Gefäss selbst, eine Glasschale oder Becherglas, wird zuvor durch Ausschwenken mit ein wenig Schwefelsäure inwendig befeuchtet, welcher kleine Ueberschuss von Säure (etwa 4 bis 4½ Tropfen Säure auf 4 Unze der kochenden concentrirten Auflösung) den Erfolg hat, dass die höhere Oxydirung ganz vermieden wird und die filtrirte Auflösung vollkommen klar bleibt, zu welchem Zwecke auch die Spitze des Trichters auswendig mit der Säure befeuchtet wird, weil sonst hier sehr bald eine Trübung entsteht, da die warme Flüssigkeit sich etwas erhebt. Behufs einer gleichmässigen Einmischung der Schwefelsäure wird dann und wann umgerührt. Nach dem Erkalten, was man zweckmässig durch Abkühlung mit Eis befördert, schiesst das Salz an, worauf man die Krystalle auf einen Trichter bringt, in welchen man ein Stück Filtrirpapier bei der Spitze eingesetzt hat, legt, gleich nachdem die Flüssigkeit abgeflossen ist, das Salz auf Löschpapier, bedeckt es mit gleichem Papiere, rollt es darin hin und her, vertauscht dies mit einem neuen, breitet, wenn dies nur noch sehr wenig feucht wird, das Salz auf einem Papierbogen aus und rührt es dann und wann um, bis es vollkommen trocken geworden ist, was ohne Veränderung des Salzes geschehen kann bei mittlerer Feuchtigkeit der Luft, so dass Pottasche zu zerfliessen anfängt, nur muss das feuchte Salz dann nicht lange der Berührung mit organischen Körpern, z. B. Filtrirpapier, ausgesetzt werden. Ist die Luft sehr trocken, wie gewöhnlich im Winter in geheizten Zimmern, zuweilen auch im Sommer, so fangen die Krystalle sehr bald an zu verwittern, und dann muss man das Trocknen durch fleissiges Umrühren zu beschleunigen suchen, so dass es in ¼ bis ½ Stunde beendigt ist, worauf man das Salz in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Will man Wärme anwenden, so muss diese nicht über + 24° R. steigen.

Digitized by Google

Die Farbe des so bereiteten Salzes ist nicht grün oder bläulichgrün, wie gewöhnlich, sondern blau, mit einem ganz kleinen Stiche ins Grüne, eine mehr grüne als blaue Farbe zeigt Oxydgehalt an. Das an trockner Luft verwitterte Salz giebt ein rein weisses, mit der Zeit durch partielle höhere Oxydation gelblichgrün werdendes Pulver. In der Wärme schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser und wird zu wasserleerem schwefelsauren Eisenoxydul, welches nachher in Wasser sehr langsam aufgelöst wird und welches dessenungeachtet ein unverändertes Oxydulsalz ist. In der Glühhitze wird es zersetzt, zuerst in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt und hinterlässt endlich, nach Verjagung der Säure, rothes Eisenoxyd, welches *Colcothar Vitrioli* genannt zu werden pflegt und welches, wenn es im Grossen bei der Bereitung der Nordhäuser Schwefelsäure, oder durch Glühen der ausgelaugten Masse auf Vitriolhütten gewonnen wird, den Namen Braunroth führt. Das krystallisirte schwefelsaure Eisenoxydul wird in der doppelten Menge seines Gewichts kalten und in $^3/_4$ seines Gewichts kochenden Wassers aufgelöst, in Alkohol aber ist es unauflöslich. Nach Versuchen von Firnhaber und Brandes (Archiv VII. S. 83) ist es weit auflöslicher, nämlich 1 Th. Salz erfordert bei 8° R. 1,642 Wasser zur Auflösung; bei 12° 1,432; bei 20° 0,868; bei 26° 0,655; bei 37° 0,440; bei 48° 0,376; bei 56° 0,394; bei 67° 0,375; bei 72° 0,270 und bei 80° 0,200. Bleibt die Auflösung der Luft ausgesetzt, so nimmt sie durch das sich bildende Eisenoxyd eine braungelbe Farbe an, und da das Oxyd mehr Säure zur Auflösung erfordert als das Oxydul, so wird ein Theil des Oxyds als ein gelbes Pulver ausgeschieden, welches wasserhaltendes basisches schwefelsaures Eisenoxyd ist. Die Auflösung enthält nun ein Gemisch von schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Eisenoxyde, in welchem das Verhältniss des Oxydulsalzes immer geringer wird, je länger die Auflösung an der Luft steht, wobei sich in demselben Verhältnisse immer mehr basisches Oxydsalz niederschlägt. Enthält aber die Auflösung des Eisenvitriols freie Schwefelsäure, so wird, so lange diese vorhanden ist, kein basisches Oxydsalz niedergeschlagen und die Auflösung scheint keine Veränderung zu erleiden, weil das Oxyd von der freien Säure aufgelöst wird. Dieselbe Zersetzung erleiden die Krystalle selbst an feuchter Luft, sie werden mit gelbem Pulver, dem wasserhaltigen basischen schwefelsauren Eisenoxyde, bedeckt. In gut verschlossenen Gefässen bleiben die Krystalle dagegen unverändert, eben das gilt von der Auflösung in gefüllten Flaschen. Ein nicht sorgfältig aufbewahrtes schwefelsaures Eisenoxydul giebt daher auch mit Wasser keine klare Auflösung. Der Geschmack des Salzes ist süsslich zusammenziehend. Das vollkommen oxydfreie Salz zeigt nach v. Bonsdorff eine so schwache Reaction auf Lackmus, die erst nach mehreren Secunden oder $^1/_2$ Minute (um so später, je blauer das Salz war) zum Vorschein kommt, dass sie nur von Bildung des Oxydsalzes und dadurch frei werdender Schwefelsäure abzuhängen scheint, wogegen der gewöhnliche oxydhaltige Eisenvitriol und das Oxydsalz augenblicklich sauer reagiren. Das schwefelsaure Eisenoxydul im wasserleeren Zustande ist zusammengesetzt aus 1 At. Eisenoxydul und 1 At. Schwefelsäure, ist also $\dot{Fe}\ddot{S} = 951{,}277$ und besteht hiernach aus 47,359 Eisenoxydul und 52,641 Schwefelsäure. Das krystallisirte Salz enthält 7 At. Wasser, wovon es beim Trocknen bei + 100° C. 6 At. verliert und 1 At. behält, welches sich erst in stärkerer Hitze austreiben lässt; aus der Formel $\dot{Fe}\ddot{S} + 7\dot{H} = \dot{Fe}\ddot{S} + \dot{H} + 6\dot{H} = 1738{,}623$ ergiebt sich folgendes Verhältniss der Bestandtheile: Eisenoxydul 25,943, Schwefelsäure 28,802, Wasser 45,285.

Bei sämmtlichen hier abgehandelten Eisenpräparaten ist ganz besonders auf eine leicht mögliche Verunreinigung mit Kupfer Rücksicht zu nehmen. Das

Digitized by Google

Ferrum hydricum, das *Ferrum hydrico-aceticum*, *Ferrum phosphoricum* und das *Ferrum pulveratum* müssen zu diesem Zwecke zuvor in Chlorwasserstoffsäure, das *Ferrum chloratum* und das *Ferrum sulphuricum crystallisatum* dürfen nur in destillirtem Wasser aufgelöst werden. Bleibt etwas unaufgelöst — Messingspäne unter der Eisenfeile — so wendet man Königswasser an, um Alles aufzulösen. Vor der zu beginnenden Prüfung ist es nothwendig, das Eisen ins Maximum der Oxydation zu bringen. Die Auflösung wird in 2 Theile getheilt; in die eine Flüssigkeit wird eine blanke Messerklinge hineingestellt und der Ruhe überlassen; das vorhandene Kupfer schlägt sich an derselben metallisch nieder und das Kupfer wird hierdurch in Substanz erhalten. Die zweite Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoffgas versetzt, welches auf die noch etwas sauer reagirenden Eisenauflösungen nicht einwirkt, wohl aber aus den Kupfersalzen das Kupfer als Schwefelkupfer mit hellbrauner oder schwarzbrauner Farbe, nach dem Grade der Verdünnung, fällt. Oder man schlägt auch einen Theil der Eisenauflösung mit Aetzammoniak nieder und setzt dasselbe im Ueberschusse zu; das etwa vorhandene Kupferoxyd wird von dem Aetzammoniak aufgelöst, welches dadurch eine mehr oder weniger blaue Farbe annimmt. Da jedoch ein geringer Kupfergehalt hierdurch nicht angezeigt wird, so neutralisirt man in der ungefärbten Flüssigkeit das Ammoniak durch Salzsäure oder Schwefelsäure und setzt nun Blutlaugensalz (Cyaneisenkalium) — das empfindlichste Reagens auf Kupfer — hinzu, wo auch eine sehr geringe Beimischung von Kupfer sogleich durch eine rothe Färbung oder Niederschlag angezeigt wird. Das *Ferrum cyanatum* muss durch Glühen zersetzt, der Rückstand mit Salzsäure ausgezogen und die nicht zu stark saure Auflösung durch blankes metallisches Eisen auf Kupfer geprüft werden. In dem käuflichen Berlinerblau, aus dem käuflichen Eisenvitriol bereitet, finden sich nicht selten Spuren von Kupfer, die auf die angegebene Weise nachgewiesen werden können. Zum Grünfärben von Backwaaren wird ein Gemenge von Berlinerblau und Kurkuma oder einer andern gelben Farbe angewandt, und auf den Genuss solcher grün gefärbten Backwaaren sind nur bei Kindern Zeichen von Vergiftung vorgekommen, welche von einem geringen Kupfergehalte in dem angewandten Berlinerblau herrührten. Das *Ferrum jodatum saccharatum* kann wohl kaum kupferhaltig vorkommen, einmal, weil das dazu zu verwendende *Ferrum pulveratum* sich schon vorher kupferfrei ausgewiesen haben muss, dann aber auch, weil das sich neben dem auflöslichen Eisenjodür dennoch etwa bildende Kupferjodür in Wasser unauflöslich ist, also beim Filtriren der Auflösung auf dem Filtrum zurückbleibt. Will man dennoch die Möglichkeit des Vorkommens von Kupfer in diesem Präparate annehmen, so übergiesse man es mit gewöhnlicher Salpetersäure, die man kurze Zeit damit in Berührung lässt; die saure Auflösung wird auf einem angefeuchteten Filtrum abfiltrirt, mit Ammoniak abgestumpft, wenn es nöthig ist, wieder mit Salzsäure schwach angesäuert und mit einem blanken Eisenstabe auf Kupfer geprüft. Will man zur Vervollständigung auch die Probe mit Kaliumeisencyanür anstellen, so muss die salpetersaure Auflösung zur Trockne abgedampft, der Rückstand verbrannt, eingeäschert und dann wieder in Salpetersäure unter Mitwirkung der Wärme aufgelöst werden, damit nur Eisenoxyd in der Auflösung enthalten sei, welches sich durch überschüssiges Ammoniak vollständig ausfällen lässt. Die davon abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit, welche das etwa vorhanden gewesene Kupfer enthalten muss, wird mit Salzsäure angesäuert und mit Blutlaugensalz geprüft. Bei absichtlicher Verfälschung des Präparats mit Kupferjodür konnte auf diese Weise die kleinste Spur Kupfer nachgewiesen werden. Das Einäschern der salpetersauren Auflösung ist deswegen nöthig, weil dieselbe doch etwas Milchzucker aufgenommen hat, welcher die Ausfällung des Eisenoxydes durch

Digitized by Google

Ammoniak verhindert, dieses aber vollständig entfernt sein muss, wenn Kaliumeisencyanür als Reagens auf Kupfer angewendet werden soll.

Die aus Eisenvitriol bereiteten Eisenpräparate können aber auch durch Zinkoxyd verunreinigt sein. Dieses Metalloxyd wird, nachdem das etwa vorhandene Kupfer aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoff entfernt worden, durch das zu der gehörig oxydirten Eisenauflösung im Uebermasse zugesetzte Aetzammoniak wieder aufgelöst und in der vom gefällten Eisenoxyde abfiltrirten ammoniakalischen Flüssigkeit durch Schwefelammonium und in der mit Säure wieder neutralisirten durch Kaliumeisencyanür an dem weissen Niederschlage erkannt, welcher in beiden Fällen hervorgebracht wird. In Substanz erhält man das Zinkoxyd, wenn man die ammoniakalische Auflösung desselben verdampft, wodurch das Ammoniak verflüchtigt, das Zinkoxyd aber im Rückstande erhalten wird, welches sich noch dadurch kenntlich macht, dass das weisse Pulver im Glühen gelb wird, beim Erkalten aber seine weisse Farbe wieder erhält. Diese letztere Verunreinigung wird sich gewöhnlich in demjenigen krystallisirten schwefelsauren Eisenoxydul finden, welches durch Reinigen des käuflichen grünen Vitriols mit metallischem Eisen bereitet worden, indem das metallische Eisen, wenn die Auflösung des käuflichen Salzes damit gekocht wird, zwar das Kupfer, aber nicht das Zink ausscheidet. Aus dem so gereinigten Salze kann diese Verunreinigung denn auch in das *Ferrum hydricum* übergegangen sein. Will man auch auf Thonerde prüfen, so digerirt man das durch Aetzammoniak gefällte feuchte Eisenoxyd mit ätzender Kalilauge, welche die Thonerde auflöst, auf das Eisenoxyd aber nicht wirkt. Die abfiltrirte alkalische Flüssigkeit versetzt man mit einer hinreichenden Menge Salmiakauflösung, wodurch auflösliches Chlorkalium entsteht, die Thonerde aber als Niederschlag zu Boden fällt, während das Ammoniak entweicht, indem diese beiden Stoffe keine Verbindung eingehen.

Die Eisenpräparate sind adstringirende, stärkende, mit Recht geschätzte Heilmittel, die sowohl innerliche als äusserliche Anwendung finden, jedoch müssen sie nicht mit gerbestoffhaltigen Substanzen gemischt werden. Der Eisenvitriol findet überdem sehr häufige technische Anwendung, zur Bereitung der Tinte, zum Schwarzfärben, wozu der kupferhaltige sogar dem reinen Salze vorgezogen wird.

Flores Arnicae. *Wohlverleihblumen.*

(Arnica montana L. Compositae – Asteroïdeae.)

Zusammengesetzte gelbe Strahlenblumen, mit einer Blüthenhülle aus gleichlangen Schuppen. Es werden nur die Blüthchen von der Hülle getrennt, mit den weichbehaarten Fruchtknoten und Blumenröhre versehen, die der Scheibe fünftheilig, die des Strahles mit gelber, 2 Linien breiter, dreifach gezähnter Zunge und unfruchtbaren Staubfäden, mit sitzenden, gezähnten, zerbrechlichen Federchen, aufbewahrt. Zwischen den Fingern gerieben erregen die Blumen Niesen, ihr Geschmack ist etwas scharf bitterlich. Die Pflanze wächst auf sumpfigen Wiesen des nördlichen und auf Alpenwiesen des mittleren Europa's.

Digitized by Google

Arnica montana Linn. *Der wahre Wohlverleih.*

Abbild. Hayne VI. 47. Pl. med. 239. G. u. v. Schl. 4.

Syst. sexual. Cl. XIX. Ord. 8. Syngenesia superflua.

Ord. natural. Compositae-Asteroideae.

Diese Pflanze wächst in bergigen Gegenden fast durch ganz Europa, auf den österreichischen, schweizerischen, schwedischen und lappländischen Alpen.

Von dem obern Ende der fast wagerechten, braunen, perennirenden Wurzel, welche mit einfachen, etwas dicken Wurzelfasern besetzt ist, erhebt sich ein Büschel von meistens vier sitzenden, an dem Grunde verschmächtigten, länglichen oder lanzettförmigen, 5-, seltener 7nervigen, ganzrandigen, weichhaarigen Blättern, aus deren Mitte ein einfacher oder ästiger, 1—1½ Fuss hoher, 1- oder 3—5blumiger, aufrechter, stielrunder, weichhaariger Stengel hervorgeht, gewöhnlich mit 2 Paar gegenüberstehenden, sitzenden, 3- oder 1nervigen, spitzern Blättern besetzt, aus deren Winkeln sich oft gegenüberstehende, einblumige Zweige erheben, wodurch die Pflanze 3- bis 5blumig wird. Die goldgelben grossen Blüthenköpfchen bestehen aus einem etwas gewölbten, feingrubigen, weichhaarigen Blumenboden, der von einer Hülle (*Involucrum*), aus einer Reihe lanzettlicher hellgrüner Blättchen bestehend, umgeben ist und zweierlei Blüthen trägt. Die Blüthen der Scheibe sind regelmässig, röhrig, fruchtbare Zwitter; die des Strahls halbblüthig, zolllang, mit breitem, zungenförmigem, am Ende 3zähnigem Saume, durch fehlschlagende Bildung der Staubfäden weiblich, aber fruchtbar. Die Früchte sind längliche, fast cylindrische, 5kantige Akenen, kurzhaarig und mit einer sitzenden, haarigen, scharfen Samenkrone besetzt.

Die Blumen haben frisch einen etwas widrigen, getrocknet aber, besonders zwischen den Fingern gerieben, einen schwachen balsamischen Geruch, und erregen durch äusserst feine seidenartige Theilchen, die sich in die Nase ziehen und einen starken Reiz daselbst hervorbringen, Niesen; ihr Geschmack ist etwas bitter, dabei scharf. Zum arzneilichen Gebrauche müssen jetzt nur die von der Hülle befreiten Blüthchen eingesammelt werden.

Verwechselungen könnten vorkommen mit den Blumen der *Inula britannica*, deren Strahlenblüthchen aber schmäler sind, ferner von der *Inula dysenterica*, die Strahlenblüthchen kürzer und die Scheibenblüthchen nicht röhrig, sondern trichterförmig, meistens fünfspaltig; endlich von der *Inula salicina*, die Strahlenblüthchen schmal und die Scheibenblüthchen trichterförmig. Alle diese Blüthchen sind getrocknet heller gelb, haben auch keinen scharfen, reizenden Geruch und Geschmack.

Le Mercier, ein französischer Arzt (Trommsd. J. XXII. 1. S. 102), fand, als er Wohlverleihblumen, die den Kranken Magenkrampf, Uebelkeiten und Erbrechen verursacht hatten, genauer untersuchte, dieselben mit kleinen, schwarzen, schmuzigen, ovalen, ein bis zwei Millimeter langen Gehäusen angefüllt, die sehr viel Aehnlichkeit mit Mäusekoth hatten. Die Blumen selbst besassen nicht die charakteristische hochgelbe Farbe und den besondern Geruch, sondern die Blüthchen waren in eine grauliche zusammengeklebte Masse verwirrt, welche den Blumenboden und die Kelche bedeckte. In dem Innern derselben und in ihren Zwischenräumen hielten sich die kleinen Gehäuse auf. Diese Körperchen sollen die Larven und zum Theil die Eier sein, aus welchen Mercier die weichen, weissgelben, 5—6 Millimeter langen fusslosen Thierchen hervorkommen sah. Diese Beobachtung ist auch anderweitig bestätigt; das Insekt ist aber nicht *Atherix maculata*, wie in Buchner's Repert. III. S. 300 angegeben ist, sondern *Musca arnica L.* oder *Trypeta arnicivora*, deren Identität jedoch nicht herausgestellt ist. Von den Puppen dieses Insekts werden die Blumen zerstört; es müssen daher beim Einsammeln nur die ganz gesunden Blumen ausgewählt

Digitized by Google

werden, die man an ihrer schönen gelben Farbe, an ihrem etwas balsamischen Geruche und daran erkennt, dass die Scheibenblüthchen ganz getrennt von einander sind und die Strahlenblüthchen mit ihrer schönen gelben Farbe frei über den Kelch herabhängen, wogegen die durch Insekten verdorbenen ein mattes, düsteres Ansehen haben, verwelkt, missfarbig und fast ohne Farbe sind, und die graulichen oder rothfahlen Blüthchen so zusammenkleben, dass sie den im Innern oder in den Zwischenräumen der kleinen Kelche eingeschlossenen Larven zum Schutze dienen.

Das über ächte Wohlverleihblumen abgezogene Wasser hat den Geruch nach Chamillenwasser. Der wässrige Auszug ist dunkelbraun, röthet stark das Lackmuspapier und schmeckt brennend und kratzend. Durch Ammoniak wird er noch dunkler gefärbt.

Nach Weber's Analyse (Trommsd. Journ. XVIII. 2. S. 153) enthalten 100 Th. Wohlverleihblumen: ätherisches Oel (welches nach v. Martius durch seine blaue Farbe sich dem Chamillenöle nähert) eine Spur; scharfes Harz 7½; scharfen Seifenstoff mit essigsauren Salzen 15; schleimigen Extractivstoff 47½; Pflanzenfaser 60.

Chevallier und Lassaigne (Almanach 1821. S. 94 und Berl. Jahrb. XXIV. 1. S. 158) fanden in den Wohlverleihblumen: ein Harz; eine bittere, ekelhafte, der Cytisine (Bestandtheil des *Cytisus Laburnum*) ähnliche Materie (Extractivstoff); Gallapfelsäure; eine gelbfärbende Materie; Eiweissstoff und Gummi (salzs. und phosphors. Kali, Spuren schwefels. Salze, kohlens. Kalk und 1 Atom Kieselerde). Das durch Ausziehen der Blumen mit Aether erhaltene Harz, von welchem die gelbe Farbe der Blumen abhängt, hatte eine gelbe Farbe, den Geruch der Blumen und verbrannte auf glühenden Kohlen unter Verbreitung eines weissen aromatischen Rauches. Die der Cytisine ähnliche Materie wurde erhalten, als aus der weingeistigen Ausziehung des wässrigen Extracts die Gallussäure und die färbende Materie mit Bleizucker niedergeschlagen und, nachdem aus der überstehenden Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas das Blei entfernt worden war, abgedampft wurde. Sie war von gelbbrauner Farbe, hatte einen bittern, ekelhaften, beissenden Geschmack; Gallapfelaufguss schlug dieselbe in Flocken nieder und wurde ausser dem Bleiessig von keinem Metallsalze gefällt. Von dieser Materie, die auch im Geschmacke die grösste Aehnlichkeit mit der brechenerregenden Materie der Samen des *Cytisus Laburnum* hatte, rührt auch das bei dem Gebrauche der Wohlverleihblumen bisweilen eintretende Erbrechen her. Die Eigenschaft des Arnicaaufgusses, durch Leimauflösung stark getrübt, durch Eisenchlorid grün gefärbt und bei stärkerer Concentration schwarz gefällt zu werden, rührt von Gerbesäure her, wogegen die intensiv grüne Färbung, welche reine oder kohlensaure Magnesia nach einigen Stunden im Aufgusse annimmt, nur von gleichzeitig vorhandener Gallussäure abgeleitet werden kann. (Versmann in Bocon. Repert. 1844. XXXV. 47.)

Die Wohlverleihblumen werden am besten im Thee oder im Aufgusse verordnet, doch ist bei ihrem Gebrauche Vorsicht nöthig, da empfindliche Personen leicht Erbrechen danach bekommen. Sie sind als ein vorzügliches Heilmittel berühmt bei Quetschungen durch Fallen, daher der Name Fallkraut, auch bei Rheumatismen und Lähmungen als ein die Nerven erregendes Mittel. Das Pulver dient als Niesemittel.

Digitized by Google

Flores Aurantii seu Naphae. *Pomeranzenblüthen.*

(Citrus Aurantium L. Citrus vulgaris DEC.)

[Aurantiaceae.]

Die weissen, etwas dicken Blätter der frischen Blumen, von starkem, sehr angenehmem Geruche, eines bei uns in Winterhäusern gepflegten Baumes. Die getrockneten fünfblättrigen gelblichen Blumen kommen oft noch mit dem fünfzähnigen Kelche vor.

Wenn die Pomeranzenblüthen eingemacht werden, so mische zwei Theile frische Blumen mit einem Theile Chlornatrium.

Bei dem Trocknen der Pomeranzenblüthen (s. *Cortex Fructus Aurantii*) geht der sehr angenehme Geruch, von dem nur auf der Oberfläche der Blumenblätter haftenden ätherischen Oele herrührend, grösstentheils verloren, durch Einsalzen aber wird er ihnen auf längere Zeit erhalten. Nach den von BOULLAY (TROMMSD. J. XIX. 1. 86) angestellten Versuchen enthalten die Pomeranzenblüthen ausser dem ätherischen Oele, welches als ihr hauptsächlichster Bestandtheil anzusehen ist, freie Essigsäure, viel essigsauren Kalk, bittern Extractivstoff, Gummi.

*Flores Carthami. *Saflor.*

Carthamus tinctorius LINN. *Gemeiner Saflor.*

Abbild. PLENCK. 600. Pl. med. 228.

Syst. sexual. Cl. XIX. Ord. 1. Syngenesia aequalis.

Ord. natural. Synanthereae RICH. Trib. Cinarocephalae JUSS.

Diese einjährige Pflanze, nicht weniger merkwürdig durch ihren zierlichen Wuchs und Schönheit ihrer Blumen, als durch ihren vielfachen Nutzen in der Färbekunst, wächst in Aegypten und Ostindien, auch in Krain und bei Istria auf sonnigen Wiesen, und wird in vielen Gegenden Europa's, wie in Thüringen, in Gärten und Feldern gezogen. Bei uns zieht man sie zur Zierde in Gärten.

Die Wurzel ist spindelförmig, etwas ästig und faserig. Der aufrechte, unten einfache, oben etwas ästige Stengel ist rund, hart, holzig, glatt und erreicht eine Höhe von beinahe 2 Fuss. Die Blätter sind abwechselnd, aufsitzend, einfach, ungetheilt, eiförmig, spitz, gezähnt, glatt, etwas scharf. Die am Ende der Zweige stehenden Blüthenköpfchen enthalten auf einem fleischigen, gewölbten, mit fein zerschlitzten Spreublättchen besetzten Blüthenboden zwittrige Röhrenblüthchen von goldgelber Farbe. Die Hülle (*Involucrum*) ist eiförmig zugerundet, besteht aus aufrechten, steifen, am Ende dornigen Schuppen; die äussersten Schuppen sind unten verschmälert, blattartig, abstehend. Die Früchte eiförmig-längliche, glatte, abgestumpfte, etwas zusammengedrückte Akenen von weisslicher Farbe, ohne Samenkrone.

Der Saflor blüht im Juli und August und der Same reift im Herbste.

Die Blüthen sind von schwachem, aber eigenem Geruche und Geschmacke. Sie wurden früher als Arznei gebraucht, jetzt aber nur zur Färberei. Man zieht die ostindischen, die im Handel den Namen türkischer Saflor (*Flores Carthami turcici*) führen, den in Deutschland gebauten vor, weil erstere einen reichlichern

Digitized by Google

und bessern Farbestoff enthalten, deswegen auch weit dunkler und gesättigert gefärbt sind. Eine Probe persischen Saflors zeigte eine zwar hellere, aber sehr schöne Farbe.

Die Blumen enthalten zwei verschiedene Farbestoffe, einen gelben, in Wasser auflöslichen, und einen rothen, in Alkalien auflöslichen. Der erstere wird, als in der Färberei unbrauchbar, durch Wasser mit einem geringen Zusatze von Essig weggespült, der rothe aber mit Hülfe eines Alkali aufgelöst und durch ein Pflanzensalz auf Seide, die er roth färbt, oder als Lack niedergeschlagen, welcher auch als Schminke benutzt wird. Dieser rothe Farbestoff, in Alkohol, nicht in Wasser auflöslich, ist Carthamin genannt worden und ist eins mit Döbereiner's Carthaminsäure. (Schw. J. XXVI. S. 266.) Eine durchgeführte wissenschaftliche Untersuchung über die beiden Pigmente des Saflors verdanken wir Herrn Ad. Schlieper (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1846. LVIII. 129), durch welche die früheren Angaben von Preisser (Journ. f. prakt. Chem. XXXII. 129) als völlig unrichtig nachgewiesen worden sind.

Nach Dufour (Gehlen 3. S. 499) enthalten die Saflorblüthen in 100: Wachs 0,9; Harz 0,3; harziges Saflorroth 0,5; extractiven gelben Farbestoff nebst essigs., schwefels. und salzs. Kali und schwefels. Kalk 34,0; Holzfaser 49,6; Eiweissstoff 5,5; Theilchen der Pflanze und Sand 4,6; Bitter- und Alaunerde 0,5; Eisenoxyd 0,2; Wasser 6,2; Verlust 0,7.

Flores Chamomillae Romanae. *Römische Kamillen.*

(Anthemis nobilis L. Compositae-Anthemideae.)

Zusammengesetzte Blumen, mit dicht dachziegelförmigen, an der Spitze trocknen und mit angedrückten Haaren besetzten Schuppen der Blüthenhülle, mit die Blüthchen nicht überragenden, an der Spitze stumpf zerrissenen und auf dem Rücken behaarten Spreublättchen versehenem, fast ebenem Blumenboden, mit gelben Scheiben- und weissen Strahlenblüthchen, von starkem gewürzhaften Geruche und gewürzhaftem bitterlichen Geschmacke. Sehr oft werden sie gefüllt gefunden, das heisst mit mehr oder weniger in Strahlenblüthchen veränderten Scheibenblümchen. Es ist eine im wärmeren Deutschland wild wachsende, in Belgien, Frankreich, England häufige, bei uns in Gärten angebaute Pflanze; die Blumen sind im Monat Juli einzusammeln.

Anthemis nobilis Linn. *Die römische Kamille.*

Abbild. Plenck 619. Hayne X. 47. Pl. med. 245.

Syst. sexual. Cl. XIX. Ord. II. Syngenesia superflua.

Ord. natural. Compositae-Anthemideae.

Diese Pflanze ist nicht blos in Italien, wie der Name andeutet, sondern überhaupt in den südeuropäischen Ländern, Frankreich, Spanien u. s. w. einheimisch.

Der 8—10 Zoll hohe Stengel ist niederliegend, ästig, an den Enden der Zweige, von denen jeder eine Blüthe trägt, aufgerichtet, walzenrund, gestreift, behaart. Die Blätter, die an dem untern Theile des Stengels gewöhnlich fehlen oder verwelkt und abgestorben sind, sind kurz, sitzend, unregelmässig doppelt-gefiedert, schwach behaart, mit sehr kleinen, spitzen, pfriemenförmigen

Digitized by Google

Blättchen. Die Blüthenköpfe stehen einzeln. Die Hülle besteht aus dicht über einander liegenden Schuppen. Die Strahlenblüthchen sind weiss, an der Spitze dreizähnig, zurückgebogen und viel länger als die Röhrenblümchen der gewölbten gelben Scheibe. Der gewölbte Fruchtboden ist mit durchsichtigen und behaarten Spreublättchen besetzt. Die länglichen Akenen sind mit einem kleinen häutigen Fortsatze gekrönt.

Die Blumen dieser Pflanze werden durch die Cultur in unsern Gärten häufig gefüllt und gewinnen dadurch ein ganz verschiedenes Ansehen; sie werden den einfachen zum Arzneigebrauche vorgezogen. Obgleich alle Theile dieser Pflanze, die im Juni und Juli blüht, einen starken, angenehmen, aromatischen Geruch haben, so wendet man doch nur die Blüthenköpfe unter dem Namen der römischen Kamille an. Ihr Geruch ist stärker, durchdringender und angenehmer als bei der gemeinen Kamille; ihr Geschmack ist aromatisch und bitter. Sie enthalten ein ätherisches Oel von gelber, etwas ins Bläuliche oder Grünliche fallender Farbe; Einige wollen ein blaues Oel erhalten haben. Die Ausbeute an ätherischem Oele ist um Vieles reichlicher als bei den gemeinen Kamillen; HAGEN erhielt aus acht Pfunden römischen Kamillen drei Quentchen Oel. Ausserdem enthalten sie einen bittern harzigen Extractivstoff und einen kleinen Theil Gerbestoff. WYSS (BUCHN. Repert. 1833. XLVI. S. 18) fand in 100 Th.: Faserstoff und Verlust 62,000; Extractivstoff mit phosphors. Kalk, durch Salzsäure ausgezogen 7,750; Extractivstoff, durch Wasser ausgezogen 5,500; Harz 5,250; durch Aether ausgezogenen Bitterstoff mit Spuren von äpfels. Kalk 4,000; Fett mit Chlorophyll, Spuren von Gerbestoff und ätherischem Oele 3,625; durch Alkohol ausgezogenen Extractivstoff 3,125; Wasser 3,125; schwefels., salzs. und weins. Kali und äpfels. Kalk 1,875; Wachs 1,500; Eiweiss 1,500; Gummi 0,750.

Die römischen Kamillen werden sowohl zum innerlichen Gebrauche, im Aufgusse oder Thee, als auch äusserlich zu Umschlägen verordnet.

Als Verfälschung sollen bisweilen die Blüthen von *Pyrethrum Parthenium* vorkommen; sie sind jenen sehr ähnlich, aber ausser dem widerlichen Geruche daran zu erkennen, dass sie einen nackten Fruchtboden haben.

Flores Chamomillae vulgaris. *Gemeine Kamille.*

(Matricaria Chamomilla L. Compositae - Anthemideae.)

Zusammengesetzte Blumen, mit dachziegelförmigen, am Rande trocknen, glatten Schuppen der Blüthenhülle, kegelförmigem, nacktem und hohlem Blumenboden, mit gelben Scheiben- und weissen Strahlenblüthchen, von strengem, eigenthümlichem Geruche und bittern, gewürzhaftem Geschmacke. Die Pflanze ist auf den Feldern von ganz Deutschland häufig, die Blumen sind in den Monaten Juni und Juli zu sammeln. Sie muss nicht vermengt werden mit Matricaria inodora L. et DEC., *deren zusammengesetzte Blumen grösser und geruchlos sind, auch nicht mit* Anthemis Cotula *und* arvensis, *von welchen sie sich durch den Mangel der Spreublättchen unterscheidet.*

Matricaria Chamomilla LINN. *Kamillen-Mutterkraut.*
Abbild. PLENCK 647. HAYNE I. 3. Pl. med. 241. G. u. v. SCHL. 122.
Syst. sexual. Cl. XIX. Ord. 2. Syngenesia superflua.
Ord. natural. Compositae - Anthemideae.

Digitized by Google

Diese treffliche Arzneipflanze findet sich durch ganz Deutschland auf Feldern unter den Saaten, wo sie den ganzen Sommer hindurch blüht.

Die Wurzel ist faserig, der Stengel aufrecht ästig, 1—2 Fuss hoch, glatt gestreift und an Grösse und Wuchs sehr verschieden. Die Blätter sind ungefähr 2 Zoll lang, sitzend, ganz glat dreimal gefiedert, mit sehr schmalen, fast fadenförmigen Fiederblättchen. Die Blumen stehen einzeln an der Spitze der Zweige auf platten, nackten, etwas gefurchten Blüthenstielen. Die Hülle besteht aus dachziegelförmig über einander liegenden, stumpfen, mit einem weissen häutigen Rande umgebenen Blättchen. Die weissen Strahlenblümchen zeigen an der Spitze drei kleine stumpfe Zähne; im Anfange steht der zungenförmige Saum horizontal, später ist er abwärts gebogen; die kleinen röhrenförmigen Scheibenblümchen sind gelb. Der Blüthenboden ist kegelförmig, ganz glatt, innen hohl. Die Akenen sind viereckig, schwarzbraun und runzlig.

Die officinellen Blumen müssen bei trocknem Wetter, gleich nach dem Aufblühen, gesammelt und sorgfältig getrocknet werden, dann behalten sie ihren angenehmen aromatischen Geruch und bitterlichen Geschmack.

Von zwei sehr ähnlichen Pflanzen, *Anthemis arvensis* und *A. Cotula* (Hayne I. 8. 6), die zuweilen mit der Kamille verwechselt werden, unterscheidet sich die ächte Kamille durch die sehr fein zertheilten glatten Blätter, durch den starken, angenehmen (bei *A. Cotula* unangenehmen) Geruch der Blüthen, besonders aber durch den nackten, kegelförmigen Fruchtboden. Aehnlich ist ferner *Chrysanthemum inodorum* (Hayne I. 4. Pl. med. 242), welches sich aber durch folgende Merkmale unterscheidet: 1) Die ganze Pflanze ist grösser. 2) Die Blätter haben verhältnissmässig längere und schmälere Abschnitte, ihr Geschmack ist stark und unangenehm bitter. 3) Die Blüthenköpfe sind fast noch einmal so gross als die der ächten Kamille. 4) Die Hülle ist mehr halbkugelförmig, die Schuppen derselben breiter und braun gerandet. 5) Die Strahlenblümchen sind nicht zurückgeschlagen und deutlich dreizähnig. 6) Die Scheibe ist weniger gewölbt. 7) Der Blüthenboden ist während der Blüthezeit zwar gewölbt, aber nicht kegelfömig, innen dicht, nicht hohl.

Als die vorzüglich wirksamen Bestandtheile der Kamillen sind ein ätherisches Oel und ein bitterlicher Extractivstoff anzusehen, obgleich die Menge des ätherischen Oeles, welches man gewinnen kann, nur sehr gering ist. Der wässrige Aufguss ist gelbröthlich, von dem eigenthümlichen Kamillengeruche und einem eben so eigenthümlichen schwach bittern Geschmacke. Die Farbe desselben wird durch oxydirte Eisenauflösungen dunkler und ins Braune verändert, ohne dass im Geringsten eine Nuance von Grün zu bemerken wäre; auch bildet sich in den ersten 24 Stunden kein Niederschlag. Brechweinsteinauflösung, Galläpfeltinctur, Leimauflösung bringen keine Veränderung darin hervor. Blei-, Zinn-, Quecksilberauflösungen schlagen ihn reichlich nieder und entfärben ihn.

Aus einer Unze Blumen erhielt Pfaff etwas über 3 Quentchen Extract. Aus diesem zieht absoluter Alkohol nur sehr wenig aus, auch Weingeist von 80 Proc. wirkt nicht stark darauf. Nach einer Analyse von Herberger und Damur (Buchn. Repert. XLIV. 1833. S. 361) enthalten die Kamillenblumen: braunen, durch Bleisalz fällbaren Extractivstoff 7,4; Harz 59,0; seifenartigen Extractivstoff mit Schleim, Zucker und äpfels. Kalk verunreinigt 5,00; Gummi 6,30; Bitterstoff mit Spuren von äpfels. Kalk und Gerbestoff 2,90; äpfels. Kalk und Kali, Zucker, Eiweissstoff, mit Spuren von saurem weins. Kali 2,20; phosphors. Kalk 1,00; Wachs 0,80; Fett 0,50; flüssiges Oel mit etwas Gerbestoff und Bitterstoff, Fett ohne Gerbestoff 0,90; Chlorophyll 0,40; Faserstoff und Verlust 64,70.

Die Kamillenblumen, als ein sehr gebräuchliches nützliches Hausmittel bekannt, werden im Aufgusse oder auch als Pulver verordnet, aber auch zu pharmaceutischen Zubereitungen, als Wasser, Oel, Extract, Syrup, verwendet.

Digitized by Google

*Flores Convallariae majalis seu Lilii convallii. *Maiblumen.*

(Convallaria majalis LINN. *Eine perennirende Waldpflanze Deutschlands.*)

Glockenförmige, sechsspaltige, weisse, so lange sie frisch sind, wohlriechende Blumenkronen, getrocknet und zerrieben Niesen erregend.

Convallaria majalis LINN. *Gemeine Maiblume.*

Abbild. HAYNE III. 18. Pl. med. 43. G. u. v. SCHL. 56.

Syst. sexual. Cl. V. Ord. 1. Hexandria Monogynia.

Ord. natural. Smilaceae R. BROWN. (Asparagi JUSS. gen.)

Diese allgemein bekannte, ihres Wohlgeruchs und der zierlichen Gestalt wegen sehr beliebte Pflanze wächst sehr häufig durch ganz Deutschland und in den übrigen Ländern Europa's, in schattigen Wäldern.

Aus der wagerechten, sprossenden, mit Wurzelfasern besetzten Wurzel erhebt sich ein Schaft, der unten mit einigen weisslichen oder fleischfarbenen Scheiden bedeckt sich in zwei länglich-eirunde, an beiden Enden verschmälerte, oben zugespitzte, unten scheidenartige, ungleich längsnervige Blätter endigt. Neben den beiden Blättern kommt aus einer der obern Scheiden der Blüthenschaft, an welchem die weissen, glockenförmigen Blumen in einer einseitigen, überhangenden Traube stehen; der Kelch ist blumenkronenartig, mit 6zähnigem Saume, und trägt 6 Staubfäden. Der Fruchtknoten entwickelt sich zu einer kugeligen, scharlachrothen, dreifächerigen Beere mit mehreren Samen.

Die Maiblume blüht im Mai und Juni; der Same reift im September.

Die frischen Blüthen wurden ehedem zur Bereitung des destillirten Wassers benutzt. Beim Trocknen, welches schnell geschehen muss, nehmen sie eine gelbliche Farbe an und verlieren ihren angenehmen Geruch. Der Geschmack derselben ist leicht bitter, etwas scharf und ekelhaft. Der wässrige Aufguss ist röthlich-gelb, wird durch schwefelsaures Eisen gesättigt roth; die geistige Tinctur von goldgelber Farbe hat mehr Schärfe als der wässrige Auszug, dabei auch mehr Bitterkeit. Das geistige Extract ist weniger scharf, aber um so bitterer, und hat einen balsamischen Geruch. Der niesenerregende Bestandtheil der Blumen ist wahrscheinlich ein scharf harziger, daher sie als kräftiges Niesemittel gebraucht werden.

Aus dem getrockneten Kraute hat WALZ (Jahrb. f. prakt. Pharm. 1844. VIII. 84) eine weisse krystallinische Substanz erhalten von bitterm und kratzendem Geschmacke, besonders in der Alkohollösung. Sie ist fast unlöslich in Wasser und in Aether.

Flores Lavandulae. *Lavendelblumen.*

(Lavandula vera DEC. Labiatae.)

Walzenförmige, blaue, mit gewürzhaftem Geruche duftende Blumenkronen, mit den ähnlich walzenförmigen, fast fünfzähnigen, bläulichen Kelchen. Der kleine Strauch wächst im südlichen Europa, bei uns wird er in Gärten angebaut.

Digitized by Google

Lavandula vera DEC. *Aechter Lavendel.*
Synon. Lav. Spica et angustifolia LINN. Lav. Spica WILLD. Baumz. nec DEC.
L. officinalis VILL. L. angustifolia EHRH.
Abbild. HAYNE VIII. 37. Pl. med. 478. G. u. v. SCHL. 44.
Syst. sexual. Cl. XIV. Ord. 1. Didynamia Gymnospermia.
Ord. natural. Labiatae.

Der ächte Lavendel ist in den südlichen Provinzen Frankreichs und in der Schweiz auf Hügeln und am Fusse der Gebirge einheimisch, und wird ausschliesslich im freien Lande der Gärten des mittlern und nördlichen Europa's cultivirt. Die Pflanze ist ausdauernd.

Sowohl dieser ächte Lavendel, der sich durch die ganz schmal-lanzettförmigen Blätter und durch die breiten, scharf zugespitzten, manchmal dreispitzigen Deckblätter auszeichnet, als auch der breitblättrige Lavendel (*L. latifolia* EHRH.; *L. Spica* β LINN.; *L. Spica* DEC. nec WILLD.; Abbild. HAYNE VIII. 38. Pl. med. 479. G. u. v. SCHL. 40) wurden von LINNÉ als Varietäten seiner *L. Spica* bezeichnet. Dieser Name kann also keiner von beiden Arten bleiben. Der breitblättrige Lavendel ist durch die umgekehrt ei-lanzettförmigen Blätter, durch die längern, schmalen, zugespitzten Deckblätter, durch die mehr zusammengedrängten Blüthenquirle und durch den filzigen Kelch leicht zu unterscheiden. (Ueber die Lavendelarten vergl. DIERBACH in den Annal. d. Pharm. 1833. VI. S. 322.)

Die Lavendelblumen sind in hohem Grade aromatisch, ihr Geruch ist stark, durchdringend und sehr angenehm, ihr Geschmack heiss bitterlich. Der Aufguss der Lavendelblumen ist röthlich, balsamisch bitterlich und wird in gehörig verdünntem Zustande von der schwefelsauren Eisenauflösung grün gefärbt. Die geistige Tinctur ist gelbgrünlich und von scharfem, balsamisch-bitterlichem Geschmacke.

Sie werden nicht innerlich, sondern nur äusserlich angewendet, zu Umschlägen, zu Bädern, zur Bereitung des ätherischen Oeles, des Lavendelgeistes u. s. w.; auch machen sie einen Bestandtheil der aromatischen Kräuter aus.

Von den Blumen der *Lavandula Spica* DEC. (*L. latifolia* EHRH.), welche in den südlichen Provinzen Frankreichs sehr gemein ist, wird das Spieköl gewonnen. Es wird von den Hirten auf freiem Felde destillirt.

Flores Malvae arboreae. *Stockrosen.*

(Althaea rosea Cavanill. Malvaceae.)

Blumen mit doppeltem, filzigem Kelche, der äussere vielfach getheilt, der innere fünfspaltig, mit fünfblättrigen, oft gefüllten, fast 2 Zoll langen und meistens schwarzbraunen Blumenkronen, von schleimigem Geschmacke. Es ist eine zweijährige, im südlichen Europa einheimische, bei uns in Gärten angebaute Pflanze.

Althaea rosea CAVANILLES. *Stockroseneibisch. Herbstrose. Rosenpappel.*
Synon. Alcea rosea LINN.
Abbild. PLENCK 542. HAYNE II. 26. Pl. med. 416. G. u. v. SCHL. 81.
Syst. sexual. Cl. XVI. Ord. 8. Monadelphia Polyandria.
Ord. natural. Malvaceae.

Diese Pflanze verträgt auch sehr gut unser Klima und ist durch die Schönheit ihrer Blumen eine Zierde unserer Gärten geworden.

Digitized by Google

Sie treibt eine weisse lange Pfahlwurzel. Der beblätterte Stengel erhebt sich zu einer Höhe von 5—10 Fuss, und ist einfach, aufrecht, stark, dick, rund, etwas eckig und rauh. Die Blätter sind gross, abwechselnd, gestielt, breit, grün, wellenförmig, gelappt und gekerbt. Die Blumen sind gross, rosenförmig geöffnet, oft gefüllt, nach der Varietät von verschiedenen Farben, meistens purpurfarbig oder weiss gestreift, stehen auf kurzen Stielen in den Winkeln der obern Blätter und bilden durch ihre Annäherung eine lockere lange Aehre, welche den Stengel endigt. Der Kelch ist doppelt und bleibend; beide einblättrig, der äussere 6—9, der innere 5spaltig. Die Krone besteht aus fünf fast umgekehrt-herzförmigen, leicht eingekerbten, flachen, dem Staubfadenrohre eingefügten Blumenblättern (*Corolla malvacea*). Die Frucht wie bei der vorigen Pflanze.

Die Herbstrose blüht im Juli; die Blumen fangen unten an zu blühen und die Blüthe dauert bis spät in den Herbst. Die Samen reifen im September bis October.

Zum Arzneigebrauche wählt man diejenigen Blumen, die eine dunkelrothe Farbe haben, weil sie etwas adstringirender sind. Sie besitzen einen schwachen Geruch und einen schleimigen, etwas salzig zusammenziehenden Geschmack und werden in gelinder Abkochung bisweilen zu Gurgelwässern verordnet.

Flores Malvae vulgaris. *Malvenblumen.*

(Malva sylvestris L.)

Eine perennirende Pflanze Deutschlands, an ungebauten Orten häufig.

Die schleimigen Blumen, mit doppeltem Kelche, der äussere dreiblättrig, mit fünfblättrigen, an der innern Seite mit der Säule der Staubfäden verbundenen, beinahe einen Zoll langen, bläulichen, geaderten Blumenkronen.

Malva sylvestris Linn. *Wilde Malve. Waldmalve.*

Abbild. Plenck 540. Hayne II. 28. Pl. med. 445. G. u. v. Schl. 80.

Classe und Ordnung wie bei der vorigen Pflanze.

Die Wurzel dieser sehr gemeinen Pflanze ist dick, einfach, weisslich, mit wenigen Fasern besetzt; sie treibt mehrere meistens aufrechte, ästige, haarige, Stengel, von 1—2 Fuss Höhe und darüber. Die Blätter sind abwechselnd, sehr lang gestielt, nierenförmig, rundlich, mit 5—7 seichten, sehr stumpfen, gekerbten Lappen; zwei eiförmige, spitze, gewimperte, fast ganzrandige Nebenblätter sind am Grunde jedes Blattstiels befindlich. Die purpurfarbenen Blüthen stehen zu 3—5 in den Blattachseln auf langen, dünnen, walzenrunden Stielen. Der Kelch ist doppelt; der äusserste besteht aus drei schmalen Blättchen; der innere ist glockenförmig, halb fünftheilig, mit spitzen Lappen. Die Krone wird von fünf verkehrt herzförmigen, oben ausgerandeten und unten in einen mit der Substanz der Staubfadenröhre verbundenen Nagel endigenden Blumenblättern gebildet. Die Frucht besteht aus einer Menge kleiner einsamiger Gehäuse, welche kreisförmig vereinigt um eine gemeinschaftliche Achse stehen.

Die Blumen sind als schleimige Mittel nur noch wenig im Gebrauche. Es werden auch wohl die Blumen von der rundblättrigen Malve gesammelt, welche kleiner und blassroth, übrigens von gleicher Wirksamkeit sind. Die Farbe der Blumen ändert sich beim Trocknen in Blau um.

Digitized by Google

Flores Millefolii. *Schafgarbenblumen.*

(Achillea Millefolium L. Compositae-Anthemideae.)

Zusammengesetzte, doldentraubige, eiförmige Blumen, mit zugerundeten, schwachfilzigen, am Rande trockenen Schuppen der Blüthenhülle, mit kurzen, sehr breiten, weissen oder röthlichen Zungen, von bitterem, etwas scharfem Geschmacke und schwach gewürzhaftem Geruche. Eine ausdauernde, auf den Aeckern in Deutschland häufige Pflanze. Die Blumen sind in den Monaten Juni und Juli einzusammeln.

Achillea Millefolium Linn. *Gemeine Schafgarbe.*

Abbild. Plenck 631. Hayne IX. 45. Pl. med. 246. G. u. v. Schl. 44.

Syst. sexual. Cl. XIX. Ord. 2. Syngenesia superflua.

Ord. natural. Compositae-Anthemideae.

Diese Pflanze ist durch ganz Deutschland, sowie überhaupt durch ganz Europa auf trocknen Wiesen, Triften, Aeckern und Wegen sehr häufig.

Die Wurzel ist zaserig und von schwärzlicher Farbe. Der aufrechte, einfache Stengel erreicht eine Höhe von 1—2 Fuss und darüber. Die Blätter sind weichhaarig; die gestielten, im Kreise stehenden Wurzelblätter gefiedert, mit doppelt fiederspaltigen Blättchen; die abwechselnden Stengelblätter doppelt fiederspaltig. Die Blüthenköpfchen am Ende des Stengels und der Zweige zu Doldentrauben vereinigt. Hülle des Blüthenköpfchens eiförmig, aus länglichstumpfen, am Rande trocknen, ziegeldachartigen Schuppen; der kegelförmige, mit rachenförmigen Spreublättchen besetzte Blüthenboden trägt nur wenige Blüthchen; in der Scheibe weisse Zwitterblüthchen mit 5lappigem Saume, im Strahle meist 5 weisse weibliche Zungenblüthchen, mit rundlichem, stumpf 3zähnigem Saume.

Die Pflanze blüht vom Juni bis October.

Die Blumen haben einen schwachen gewürzhaften, balsamischen Geruch und aromatisch bitterlich scharfen Geschmack, den auch das Kraut besitzt. Dieses giebt bei der Destillation mit Wasser eine geringe Menge (das frische Kraut nach Dehne $^1/_{960}$ bis $^1/_{576}$, das getrocknete nach Lewis $^1/_{448}$, nach Hagen $^1/_{576}$) ätherisches Oel, welches dunkelblau, bisweilen auch grün oder gelb ist, je nachdem die Pflanze auf fettem oder auf trocknem Boden gewachsen ist. Dieses Oel hat einen kräftigen, kampherartigen Geschmack und wird, lange aufbewahrt, dunkelbraun. Der wässrige Aufguss ist gelblich und zeigt durch die stark dunkelgrüne Farbe, die er von einer schwefelsauren Eisenauflösung erhält, das Dasein von Gerbestoff an. 12 Unzen Kraut geben 5 Unzen wässriges Extract. Die geistige Tinctur ist dunkel gelblichgrün. Bley (Trommsd. N. J. XVI. 2. S. 96) erhielt aus 2000 Gran des Krautes: ätherisches Oel 0,96; Essigsäure 0,48; Schwefel Spuren; Pflanzeneiweiss mit einer Spur Salzmehl 24,0; salpeters. und salzs. Kali 44,0; Hartharz 12,0; Extractivstoff mit salzs., salpeters. und phosphors. Kali 352,0; gerbestoffhaltigen Extractivstoff mit äpfels. Kali 55,0; Gummi 71,0; Phyllochlor 137,56; verhärteten Eiweissstoff 40,0; künstliches Gummi 371,0: Kleber 265,0; Phyteumakolla 50,0; Faserstoff 360,0; Feuchtigkeit 180,0; Verlust 37,6. Durch Einäscherung wurden erhalten: Salzsäure, Schwefelsäure, Kali, Kalk, Talkerde, Thonerde, Kieselerde; in Summa 7,0 Gran. Bley (Trommsd. N. J. XVII. 1. S. 46) hat auch die Blumen der Schafgarbe untersucht und aus 2000 Th. erhalten: *a*) durch gelind einwirkende Mittel, Wasser und Alkohol: ätherisches Oel, 1,9375; Essigsäure 0,2800; Pflanzeneiweiss 64,0; salpeters. und salzs. Kali 42,0,

Digitized by Google

Hartharz mit Phosphorsäure 13,0; gerbestoffhaltigen Extractivstoff mit salzs. Kali 415,0; gummigen Extractivstoff 2,0; Aepfelsäure 5,0; Hartharz 21,0; Pflanzengummi mit äpfelsauren Salzen 315,0; salzs. Kalk 2,5; Phyllochlor 87,5. *b*) Durch Einwirkung von Salzsäure und Aetzkali: verhärtetes Pflanzeneiweiss 52,0; künstliches Gummi 208,0; Pflanzenkleber 469,0; schwerauflöslichen Pflanzenkleber 26,6; Gerbestoff 5,0; Pflanzenfaser 320,0. *c*) Durch Einäschern: schwefels. Kalk und salzs. Kalk mit Talkerde, Thonerde, Kieselerde, Eisenoxyd mit Manganoxyd, 8,0; ferner Schwefel Spuren; Wasser 200,0; Verlust 50,7825.

(Analyse der Samen von Bley in Trommsd. N. J. XVII. 2. S. 58, von der Wurzel XVI. 1. S. 245.)

Zanon (Pharm. Centr.-Bl. 1845. 512 und 1846. 716.) giebt an, den wirksamen Bestandtheil der Schafgarbe dargestellt zu haben, und er nennt denselben Achilleïn. Am besten bewährte sich zur Darstellung desselben folgendes Verfahren. Das aus der getrockneten Pflanze bereitete, sauer reagirende Decoct wurde mit etwas überschüssigem Kalkhydrat abgestumpft, mit Thierkohle behandelt, abgedampft und mit absolutem Alkohol heiss ausgezogen. Das geistige Extract wurde zur Abscheidung des geringen Harzgehalts in Wasser aufgenommen, und durch Abdampfen der Auflösung das Achilleïn erhalten. Dasselbe stellt eine trockne, extractartige Substanz dar, von gelbbrauner Farbe, eigenthümlichem Geruche, bitterem, nicht unangenehmem Geschmacke. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an, und wird weich; es ist vollkommen löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether, mit Wasser giebt es eine goldgelbe Lösung. Durch Galläpfeltinctur und Bleizucker wird es nicht, wohl aber durch Bleiessig gefällt.

Ferner hat der Verf. eine eigenthümliche Säure, die Achilleasäure, gefunden. Das Schafgarbendecoct wurde mit Bleiessig versetzt, so lange noch ein Niederschlag erschien. Dieser wurde mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Flüssigkeit reagirte sehr sauer, und enthielt noch grünen Farbestoff und Kalk. Sie wurde daher mit kohlensaurem Kali übersättigt, wodurch der Kalk gefällt wurde, und dann mit Thierkohle behandelt. Das erhaltene Kalisalz wurde mit Bleizucker gefällt, und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der Auflösung krystallisirt dann die Achilleasäure in vierseitigen vollkommen farblosen Prismen. Die krystallisirte Säure ist bei 10° R. in 2 Th. kalten Wassers löslich; die Lösung ist sehr sauer, und macht die Zähne stumpf; sie ist geruchlos. Eine Auflösung des neutralen essigsauren Bleioxyds wird davon nicht getrübt, in dem basischen Salze entsteht aber sogleich ein weisser Niederschlag, der sehr wenig löslich ist. Das achilleasaure Kali krystallisirt in sehr kleinen, nur durch die Loupe erkennbaren Prismen. Das Natronsalz gab rhombische Krystalle. Auch mit Ammoniak, Kalk, Magnesia und Chinin wurden eigenthümliche Salze erhalten.

Flores Rhoeados. *Klatschrosen.*

(Papaver Rhoeas L. Papaveraceae.)

Einen Zoll und darüber lange, am Grunde verschmälerte, etwas wellenförmige, purpurfarbige, am Grunde schwarzviolette Blumenblätter, von schleimigem Geschmacke. Eine auf den Aeckern Deutschlands häufige Pflanze. Die Blumen sind in den Monaten Juni und Juli einzusammeln.

Digitized by Google

Papaver Rhoeas Linn. *Der Klatschrosenmohn. Wilder oder rother Mohn. Feldmohn.*

Abbild. Plenck 448. Hayne VI. 38. Pl. med. 406. G. u. v. Schl. 87.

Syst. sexual. Cl. XIII. Ord. 1. Polyandria Monogynia.

Ord. natural. Papaveraceae.

Diese Pflanze wächst sehr häufig, fast durch ganz Europa als Unkraut auf Aeckern unter dem Getreide. In Gärten hält man sie zur Zierde und findet nicht selten sehr schöne Spielarten, mit sowohl einfachen als gefüllten Blumen von verschiedenen Farben.

Die weissliche Wurzel ist dünn, fast einfach und etwas zaserig. Der Stengel aufrecht, ästig, 1—1½ Fuss hoch. Die abwechselnden Blätter sind tief fiederspaltig, deren Lappen lang, unregelmässig gezähnt und spitz. Die sehr grossen, lebhaft rothen Blumen stehen an der Spitze des Stengels und der Aeste einzeln auf langen Stielen, die wie der ganze Stengel mit steifen abstehenden Haaren besetzt sind. Der Kelch, welcher nur in der ungeöffneten Blume vorhanden ist, besteht aus zwei Blättchen, die nach aussen gewölbt und steifhaarig sind; die Blumenkrone aus vier rundlichen, am Grunde verschmälerten, im Umfange ganzrandigen oder regelmässig klein gegerbten Blumenblättern, die mit einem schwärzlichen Flecken bezeichnet sind. Der Fruchtknoten verkehrt-eiförmig, glatt, mit 10—13strahliger Narbe.

Der Klatschrosenmohn blüht im Juni und Juli.

Die officinellen Blumenblätter sind frisch etwas weich, gleichsam fettig anzufühlen, von widrigem Geruche, von fadem, schleimigem, etwas bitterlichem Geschmacke und getrocknet von dunkelrother Farbe. Bei der Einsammlung werden sie bisweilen verwechselt mit den Blumenblättern des zweifelhaften wilden Mohns (*Papaver dubium.* Hayne VI. 39.), der sich von *P. Rhoeas* durch die mit anliegenden (mit rechtwinklig abstehenden) Haaren besetzten Blumenstiele, während die Haare am Stengel abstehend ausgebreitet sind, und durch den länglichen, fast kugelförmigen Fruchtknoten mit 8—9strahliger Narbe unterscheidet und mit den Blumenblättern des Ackermohns (*P. Argemone.* Hayne VI. 37.), der von beiden durch den länglichen, fast keulenförmigen, mit anliegenden steifen Haaren besetzten Fruchtknoten verschieden ist. Eine Verwechselung mit den Blumen des ersteren ist wegen der grossen Aehnlichkeit kaum zu vermeiden und auch eben von keinem Nachtheile. Die Blumen des letztern aber sind viel kleiner und von schmuzig dunkelrother Farbe. Nach der Einsammlung müssen die Blumenblätter sehr dünn ausgebreitet, schnell getrocknet und dann an einem trocknen Orte aufbewahrt werden, weil sie die Feuchtigkeit anziehen. Der unangenehme betäubende Geruch verliert sich grösstentheils beim Trocknen.

Riffard (Buchn. Repert. XXIV. S. 459) zog die Blumen mit Aether aus, wodurch ein gelbes butterartiges Oel erhalten wurde. Dann wurde Alkohol angewandt und durch 12malige Digestion aller Farbestoff ausgezogen, welcher dunkelroth, an der Luft zerfliesslich, in Wasser und in Säuren auflöslich war. Kochendes Wasser zog dann Gummi aus und liess die Pflanzenfaser zurück, welche eingeäschert kohlens. und schwefels. Kalk, Eisen, Bittererde und Kieselerde gab. 100 Th. Klatschrosenblumen enthielten: gelbes Fett 12; rothen Farbestoff 40; Gummi 20; Pflanzenfaser 28.

Nach der Untersuchung von Beez und Ludewig (Trommsd. N. J. XIV. 2. S. 145) enthalten die Klatschrosen: Pflanzeneiweiss, rothen Farbestoff, adstringirenden Stoff, Gummi, Satzmehl, Cerin und vielleicht Myricin, Weichharz, Aepfelsäure, Gallussäure, Faserstoff, Schwefelsäure, Salzsäure, Kali, Kalk, Talkerde. Die Asche enthielt: Kalk, Kali, Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure

Digitized by Google

und Spuren von Eisenoxyd und Manganoxyd. Weder eine Pflanzenbase noch Mekonsäure waren darin zu finden.

Eine neuere Untersuchung der Klatschrosen ist von Leo Meier (Buchn. Repert. 1846. XLI. 325.). Der Verf. fand in denselben: Eiweiss, Gummi, Stärkemehl, Rhoeadinsäure, klatschrosensauren Kalk, Cerin, Weichharz, fettes Oel, Wachs und Holzfaser, und in der Asche: Chlorcalcium, Chlorkalium, kohlens. und schwefels. Kali, schwefels. Kalk, phosphors. Magnesia, phosphors. Kalk, kohlens. Kalk und Kieselerde. Aepfelsäure und Gallussäure konnten nicht gefunden werden. Der Farbestoff der Blätter besteht nach dem Verf. aus zwei Säuren, von denen er die eine Rhoeadinsäure, und die andere Klatschrosensäure nennt.

Um die Rhoeadinsäure zu erhalten, giesst man in einen heissen, wässrigen, concentrirten Auszug der Blumen Bleizuckerlösung, wäscht den entstandenen Niederschlag sorgfältig aus, übergiesst ihn mit Alkohol von 70 Proc., setzt so viel verdünnte Schwefelsäure hinzu, dass ein Theil des Niederschlages unzersetzt bleibt, und erhitzt bis zum Kochen. Das Filtrat hinterlässt nach dem Abdampfen eine prachtvoll rothe, gestaltlose Masse, welche in Wasser gelöst und dann nochmals mit Bleizuckerlösung gefällt wird. Den Niederschlag wäscht man mit heissem Wasser aus, in welchem sich das klatschrosensaure Bleioxyd auflöst, und zersetzt dann wieder mit Schwefelsäure. Man wiederholt die obige Operation so lange, bis die über dem Bleiniederschlage stehende Flüssigkeit keine Farbe mehr hat. Schneller gelangt man zum Ziele, wenn man den wässrigen Auszug der Klatschrosen mit kohlensaurem Bleioxyde kocht, und das erhaltene rhoeadinsaure Bleioxyd durch Schwefelsäure zerlegt. Versucht man es, durch Schwefelwasserstoff die Säure vom Blei zu trennen, so wird sie verändert.

Die Rhoeadinsäure ist eine glänzende, dunkelrothe, amorphe Masse, geruchlos und rein sauer schmeckend. An der Luft zieht sie sehr langsam Feuchtigkeit an, ohne zu zerfliessen. Sie reagirt stark sauer. Sie ist in Aether unlöslich, in Alkohol und in Wasser löslich. Die Salze der Rhoeadinsäure haben eine braune, blaugraue oder violette Farbe, nicht krystallinisch. An der Luft und am Lichte verändert sich die Säure nicht.

Wenn man den heiss bereiteten Auszug der Klatschrosen mit kohlensaurem Bleioxyde kocht, so erhält man eine violett gefärbte, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit, die neutral ist, aber kein Bleioxyd, dagegen etwas Kalk enthält. Sie wird von dem unauflöslichen rhoeadinsauren Bleioxyde abfiltrirt, mit etwas Schwefelsäure versetzt, wobei sich etwas Gips ausscheidet, zur Trockne abgedampft, und der Rückstand mit Weingeist von 60 Proc. behandelt. Der rosenrothe Auszug hinterlässt nach dem Abdampfen die Klatschrosensäure.

Die Klatschrosensäure bildet eine glänzende amorphe Masse von schöner rother Farbe. Sie ist geruchlos, säuerlich schmeckend, an der Luft zerfliessend, in Aether und absolutem Alkohol unlöslich, aber löslich in Wasser und wasserhaltigem Weingeiste. Die Salze sind braun, und werden beim Abdampfen an der Luft zersetzt.

Die Klatschrosenblumen werden im Aufgusse verordnet, und gehen auch in die *Species ad infusum pectorale* ein. Ihr Farbestoff wird in Württemberg zum Färben der rothen Weine benutzt.

Flores Rosarum incarnatarum. *Rosenblumenblätter.*

(Rosa centifolia L. Rosaceae.)

Blassröthliche Blumenblätter, von dem angenehmsten Geruche. Um das Rosenwasser zu bereiten, müssen die frischen Blumen-

Digitized by Google

blätter mit der Hälfte Chlornatrium eingemacht werden. Es ist ein im Orient wild wachsender Strauch, der bei uns häufig in Gärten angebaut wird.

Rosa centifolia Linn. *Gemeine Gartenrose.*
Abbild. Hayne XI. 29. Pl. med. 302. G. u. v. Schl. 49.
Syst. sexual. Cl. XII. Ord. 5. Icosandria Polygynia.
Ord. natural. Rosaceae.

Das Vaterland dieser herrlichen Pflanze, die durch ganz Europa mit zahlreichen Spielarten die Gärten ziert, ist nicht mit Sicherheit anzugeben. Nach Guibourt stammt sie aus Persien, und hat z. B. auf dem Kaukasus, wo sie wild wächst, nur 5 Blumenblätter. Der strauchartige Stengel ist mit den aufrechten, abstehenden Aesten 3—6 Fuss hoch. (Beiträge zur näheren Kenntniss der officinellen Rosen von Dierbach in Geiger's Magaz. 1829. Januar. S. 11.)

Die Rinde der ältern und jüngern Zweige ist mit vielen stärkern und schwächern, fast geraden Stacheln bewaffnet, nur das ganz alte Holz ist unbewehrt. Die Blätter sind abstehend, ungleich gefiedert. Die Blattstiele sind mit röthlichen Drüsen besetzt, aber ohne Stachel, die Fiederblättchen, 5 oder 7, sind etwas gestielt, oval, am Rande gesägt und mit Drüsen versehen. Die Blumen stehen zu 2—3 auf 2 Zoll langen Blüthenstielen nickend an der Spitze der Zweige. Der Fruchtknoten ist oval, mehr oder weniger länglich. Von den eiförmigen, fein und lang zugespitzten Kelchblättchen sind drei am Rande mit linienförmigen Anhängen gefiedert. Alle diese Blüthentheile sind mit gestielten rothen Drüsen besetzt. Die Blume ist immer mehr oder weniger gefüllt, indem sich die Blumenblätter auf Kosten der Staubgefässe bilden, so dass die letztern oft gänzlich verschwinden. Durch ihre angenehme blassrothe Farbe sowohl als durch ihren ausgezeichnet lieblichen Geruch, an dem sie alle nah verwandten Arten übertrifft, hat sie den Rang der Blumenkönigin erworben. Zu viele Cultur scheint jedoch ihren Geruch zu schwächen, und in Frankreich zieht man die Blumen der im freien Felde gezogenen Rosen vor. In Aegypten um Fajum findet man grosse Aecker, die nur mit Rosenstauden besetzt sind. Die Zeit ihrer Blüthe ist dann ein unbeschreiblicher Genuss für Gesicht und Geruch.

Der Geschmack der Rosenblumenblätter ist anfangs süsslich, hintennach aber bitterlich herbe. Statt dieser Art können auch die Blüthen von *Rosa Damascena* und *Rosa bifera*, die sich häufig in unsern Gärten finden, gesammelt werden; *Rosa turbinata* aber kommt ihr an Wohlgeruch nicht gleich.

Man bewahrt die Rosenblumenblätter getrocknet oder auch eingesalzen auf. Die ersteren müssen, nachdem sie rasch in recht warmer Luft oder auf einem Darrofen getrocknet worden, durch Absieben von den vielen darin befindlichen Insekteneiern gereinigt, und dieses Absieben muss von Zeit zu Zeit wiederholt werden, weil sonst die aus diesen Eiern in der Wärme ausschlüpfenden Insekten die Blätter zerfressen.

Beim Destilliren mit Wasser geben sie eine höchst geringe Menge eines ätherischen, den lieblichsten Rosengeruch verbreitenden Oels. Dieses schwimmt auf dem übergegangenen Rosenwasser unter Gestalt von weisslichgrauen Blättchen oder Häutchen, welche gesammelt und erwärmt zu einem dicklichen, in der Kälte wieder gerinnenden Oele zusammenfliessen, wovon unsere Rosen jedoch nur eine äusserst geringe Menge geben. Unter den auszugsfähigen Theilen der Rosenblumenblätter verdient besonders das färbende Princip bemerkt zu werden. Es wird durch Wasser am vollkommensten ausgezogen, welches damit eine schöne rothe Tinctur giebt. Die geistige Tinctur ist fast ohne Farbe.

Digitized by Google

Durch die Schwefelsäure erhält die Farbe eine viel grössere Intensität, und eine farblose geistige Tinctur der Rosen erhält durch den Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure sogleich eine schön rothe Farbe. Schweflige Säure zerstört dagegen diese Farbe, die durch die vollkommene Schwefelsäure, welche die schweflige Säure austreibt, wieder hergestellt wird. Dass die rothe Farbe der Rosen nicht, wie CLARKE behauptet hat, vom Eisen herrühre, geht daraus hervor, dass GAY-LUSSAC in den weissen Rosen mehr Eisen fand als in den rothen, was auch CARTIER (TROMMSD. N. J. VI. 2. S. 42), der die Blumenblätter der *Rosa gallica* untersuchte, bestätigt hat. CARTIER hält das färbende Princip der Rosen für grün, welches erst durch eine Säure geröthet sei. Doch konnte er dasselbe nicht darstellen.

Diese Rosenblumenblätter werden grösstentheils benutzt zur Bereitung des bekannten Rosenwassers, welches nicht allein in der Heilkunde Anwendung findet, sondern auch als Luxusartikel vorzüglich im Morgenlande sehr beliebt ist, so dass es nebst Rosenessenz und Rosenzucker in bedeutenden Quantitäten aus Kairo ausgeführt wird. Auch Gazypor, ein Ort in der Provinz Bahat am Ganges, ist durch seine Bereitung des Rosenwassers berühmt, von welchem bedeutende Vorräthe nach allen Theilen von Indien gesandt werden. Als gelind adstringirendes Mittel geben die Rosenblätter mit Wasser ausgezogen und mit Honig versetzt den officinellen Rosenhonig. Auch als sehr empfindliches Reagens ist die geistige Rosentinctur, aus 1 Th. getrockneter Rosenblätter mit 12 Th. Alkohol durch Maceration bereitet, sehr empfohlen worden, indem in der bis zur Farblosigkeit verdünnten Tinctur Säuren eine schöne rosenrothe, Alkalien eine grüne Farbe hervorbringen; doch ist weder die Tinctur noch das damit getränkte Papier haltbar. (Vergl. auch CHEREAU in GEIGER'S Magazin. 1817. Januar. S. 17.)

* Flores Rosarum rubrarum. *Rothe Rosenblumenblätter. Essigrosen. Damascener Rosen.*

(Rosa gallica LINN.)

Ein im mittägigen Frankreich einheimischer, bei uns in Gärten angebauter Strauch.

Die bräunlichrothen Blumenblätter von adstringirendem Geschmacke.

Abbild. PLENCK 402. HAYNE XI. 30. Pl. med. 303. G. u. v. SCHL. 50.
Classe und Ordnung wie bei der vorigen.

Diese Rose ist in Frankreich und den übrigen südlichen Ländern Europa's zu Hause. Sie bildet mit ihren aufrecht abstehenden Aesten einen buschigen, 2—3 Fuss hohen Strauch. Die jungen Zweige sind mit zahlreichen dünnen und kurzen röthlichen Stacheln besetzt; das alte Holz ist fast unbewehrt. Die Blätter stehen abwechselnd auf ziemlich langen, runden, mit vielen rothen Drüsen und einzelnen kleinen Stacheln bekleideten Blattstielen, und bestehen aus 5, oder in der Nähe der Blüthen aus 3 elliptischen, spitzen, am Rande scharf gesägten Fiederblättchen. Der Mittelnerve und die Sägezähne der Blätter, die 2—3½ Zoll langen Blüthenstiele, die eirunden Fruchtknoten und die Kelchabschnitte sind mit gestielten braunrothen Drüsen besetzt. Die Blumen sind gross und bestehen aus fünf, oder durch Füllung aus mehreren, verkehrt eiförmigen, an der Spitze etwas abgerundeten purpurrothen Blumenblättern mit gelben Nägeln.

In unsern Gärten wird diese Rose mehr der schönen Farbe als des Geruches wegen angebaut, wo sie im Juni und Juli blüht.

Digitized by Google

Diese Rosenblumenblätter sind adstringirender als die vorigen. Getrocknet müssen sie eine dunkle, sammtartige Purpurfarbe, einen recht angenehmen Geruch und stark zusammenziehenden Geschmack haben. Der wässrige Auszug röthet die Lackmustinctur, und giebt mit schwefels. Eisen, Leimauflösung, Alkohol, salpeters. Quecksilber, Kalkwasser und oxals. Ammoniak reichliche Niederschläge. CARTIER (TROMMSD. N. J. VI. 2. S. 42) erschöpfte die Blätter zuerst durch Wasser, und zog dann mit Alkohol aus, welcher eine gelbgrünliche, fettartige Substanz aufnahm von angenehmem Rosengeruche, die sich zum Theil verflüchtigen liess (ein Balsamharz mit ätherischem Rosenöle verbunden).

Als Bestandtheile werden angegeben: eine fette Materie; ein wesentliches Oel; Galläpfelsäure; eine färbende Materie; Gerbestoff; Eiweiss; Gummi, auflösliche Salze, kohlens., phosphors. und salzs. Kali; unauflösliche Salze, kohlens. und phosphors. Kalk; Kieselerde, Eisenoxyd. Auf das Dasein der Gallussäure schliesst CARTIER nur aus dem schön schwarzen Niederschlage, den das schwefelsaure Eisen im Auszuge hervorbringt, der aber eben sowohl durch den Gerbestoff hervorgebracht worden sein konnte, dessen Dasein der sehr zusammenziehende Geschmack des kastanienbraunen Extractes und der starke Niederschlag mit der Leimauflösung ausser Zweifel setzt.

Die bei uns in Hecken und Gebüschen sehr gewöhnliche Hundsrose (*Rosa canina* LINN., PLENCK 404. HAYNE XI. 32) ist ihrer Früchte wegen, der Hahnebutten, beliebt. Dieses sind die stehenbleibenden Kelche, deren Wände dicker, fleischig und dunkelroth werden; im Innern sind die wahren Früchte: beinharte, vieleckige, mit sehr steifen Haaren besetzte Akenen, die in eine Spitze endigen. Nach den Untersuchungen von BILTZ (TROMMSD. N. J. VIII. 1. S. 63) enthalten die Hahnebutten: eine beträchtliche Menge Schleimzucker und Gummi, fettes Oel, Gerbestoff, Myricin, Harz von doppelter Art, Citronensäure, Aepfelsäure, Faser, Pflanzenleim, einen Eisen grünenden und bräunenden Stoff, Spuren von ätherischem Oele und einige Salze.

Flores Sambuci. *Fliederblumen. Hollunderblumen.*

(Sambucus nigra L. Sambucinae.)

Blühende Afterdolden, mit über den Fruchtknoten stehenden, einblättrigen, fünflappigen, radförmigen, weissgelblichen Blumenkronen, mit sehr kleinem fünffachgezähnten Kelche, von eigenthümlichem Geruche und Geschmacke. Ein in Deutschland häufiger Baum. Die Blumen sind bei trockner Witterung einzusammeln.

Sambucus nigra LINN. *Der gemeine oder schwarze Flieder. Hollunder.*
Abbild. PLENCK 229. HAYNE IV. 16. Pl. med. 266. G. u. v. SCHL. 57.
Syst. sexual. Cl. V. Ord. 3. Pentandria Trigynia.
Ord. natural. Caprifoliaceae.

Der Hollunder wächst leicht in jedem Erdreiche, obschon er einen etwas feuchten Boden vorzieht. Er findet sich durch ganz Deutschland, überhaupt in den meisten Ländern Europa's, auch im nördlichen Asien. Das zierliche Laub desselben, so wie die artigen, weissen, nicht unangenehm riechenden Blumen gewähren bei dem dunkeln Grün der Blätter einen schönen Anblick.

Der Hollunderbaum erhebt sich zu einer Höhe von 8—12 Fuss und drüber. Die Rinde desselben ist aschfarbig, das Holz weiss und zerbrechlich; in diesem befindet sich eine sehr vollkommene Markröhre. Die gegenüberstehenden, un-

Digitized by Google

paarig-gefiederten, tief grünen Blätter bestehen aus gleichfalls gegenüberstehenden, fast aufsitzenden, eiförmig zugespitzten, am Grunde etwas herzförmig ausgerandeten, am Rande gezähnten Blättchen. Die gelblichweissen, kleinen, zahlreichen Blumen stehen an den Enden der Zweige in Afterdolden auf einzelnen und ästigen Stielchen. Der Kelch ist einblättrig, bleibend, die Blumenkrone radförmig, ausgebreitet. Die Frucht ist eine rundliche, einfächrige, mehrkernige, schwärzliche Steinfrucht von der Grösse einer mittelmässigen Erbse, und von den Kelchzähnen gekrönt. Sie enthält 3 Steinchen oder kleine Kerne, schmeckt süsslich-säuerlich und ist mit einem schwarzröthlichen Safte erfüllt.

Der Fliederbaum blüht im Mai und Juni, zuweilen auch im Herbste zum zweiten Male. Die Früchte, Fliederbeeren, reifen im September.

Sowohl in Hinsicht auf Blätter als auf Beeren giebt es mehrere Abänderungen.

Zum pharmaceutischen Gebrauche sammelt man die ganzen Blumenbüschel ein, von denen man aber die langen Stiele abschneidet. Man trocknet sie schnell, ohne sie zu wenden, wobei sie sehr zusammengehen. Diese Blumen besitzen einen eignen, stark balsamischen, den Kopf etwas einnehmenden Geruch und einen schleimig bitterlichen Geschmack. Zuweilen werden sie wohl mit den widrig riechenden Blumen des Attichhollunders (*Sambucus Ebulus* Linn.), deren Farbe ins Röthliche spielt, und welche dreimal gestielte Afterdolden bilden, sowie auch mit den Blumen des rothen oder Traubenhollunders (*Sambucus racemosa* Linn.), die aber eine gelbliche oder grünliche Farbe haben und keine Afterdolden, sondern eine eiförmige Traube bilden, verwechselt.

In grosser Menge destillirt liefern die Fliederblumen nach Lewis eine geringe Menge ätherisches Oel von butterartiger Beschaffenheit. Diese starke Consistenz des Oels verhindert seine Verflüchtigung beim Trocknen der Blumen daher diese es vollkommen beibehalten. Nach Winckler (Pharm. Centralbl. 1837. S. 784) erhält man eine reichlichere Ausbeute an Oel, wenn man das concentrirte destillirte Wasser mit Kochsalz sättigt und mit Aether das Oel auszieht. Bei freiwilliger Verdunstung des Aethers bleibt das Oel zurück und lässt sich durch Destillation über Chlorcalcium wasserfrei darstellen. Es hat den äusserst durchdringenden Geruch der Blumen, und gesteht bei 0° zu einer krystallinischen, dem Rosenöle ähnlichen Masse. An der Luft färbt es sich erst gelb, dann rothbraun, und geht zuletzt in eine dickliche Flüssigkeit von sehr dunkler Farbe über. Der Aufguss der Fliederblumen ist röthlich und hat einen eigenthümlich ekelhaften, etwas bitterlichen Geschmack. Eisenauflösungen verändern seine Farbe ins Dunkelolivengrüne; Galläpfeltinctur bringt einen reichlichen flockigen Niederschlag hervor. Das essigs. und salpeters. Blei, das oxydulirte salpeters. Quecksilber fällen ihn gleichfalls reichlich, auch das salzs. Zinn. Salpeters. Silber ist ohne merkliche Wirkung darauf.

Nach einer Analyse von Eliason (Trommsd. N. J. IX. 1. S. 245) bestehen die Hollunderblüthen aus: 1) einem eigenthümlichen ätherischen Oele, welches bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallinisch ist, und den Geruch des Hollunders im höchsten Grade besitzt; 2) Schwefel, durch die Reaction des mit essigs. Bleioxyde getränkten Papiers, das in die Destillirblase aufgehängt wurde, wahrgenommen; 3) einer eigenen Art Kleber, mit noch näher zu untersuchenden Krystallen vermengt; 4) Eiweiss; 5) Schleim; 6) Harz; 7) adstringirendem Stoffe; 8) stickstoffhaltigem Extractivstoffe; 9) oxydirtem Extractivstoffe; 10) äpfels. Kali; 11) äpfels. Kalk; 12) kohlens. Bittererde; 13) salzs. Kali; 14) schwefels. Kali; 15) schwefels. Kalk; 16) phosphors. Kalk.

Pagenstecher (Buchn. Repert. 1841. XXIII. 35.) erhielt aus 100 Pfund der getrockneten Hollunderblumen kaum eine halbe Unze ätherisches Oel. Dasselbe besitzt frisch bereitet eine hellgelbe Farbe und ist dünnflüssig, in Berührung

Digitized by Google

mit der Luft aber wird es dunkelbraun und dickflüssig. Es ist so reichhaltig an Aroma, dass ein einziger Tropfen hinreichend ist, ein ganzes Zimmer mit einem lange andauernden Geruche nach Hollunderblumen zu erfüllen. Es ist leichter als Wasser, und von brennend scharfem Geschmacke. Einem sehr concentrirten Hollunderwasser wird durch Aether der grösste Theil des Oeles entzogen, welches durch Abdunsten des Aethers gewonnen werden kann. Wird in ein mit ätherischem Oele übersättigtes Hollunderwasser Chlorgas bis zur Sättigung geleitet, wobei die Flüssigkeit einen immer stärker hervortretenden Rettiggeruch annimmt, so erhält man, wenn die Flüssigkeit in gelinder Wärme der Abdunstung überlassen wird, einen ölartigen Körper von scharfem beissenden Geschmacke, um welchen herum federartige Krystalle von Salmiak angeschossen sich finden. Hiernach ist ein Stickstoffgehalt im Hollunderblumenöle als erwiesen anzunehmen, was noch dadurch unterstützt wird, dass, wie auch der Verf. bestätigt, in dem wässrigen Destillate von Hollunderblumen freies Ammoniak enthalten ist; denn wenn man ein concentrirtes Hollunderwasser mit Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit abdunstet, so bleibt jedesmal etwas Salmiak zurück. Dabei ist auffallend, dass der Verf. einen Gehalt an Schwefel nicht auffinden konnte, welcher nicht nur anderweitig angegeben worden, sondern der auch aus den Versuchen des Verf. vermuthet werden muss.

Flores Stoechados citrinae. *Sandruhrkrautblumen.*

(Gnaphalium arenarium L. Compositae-Helichryseae.)

Zusammengesetzte, fast kugelförmige Blumen, mit dachziegelförmigen, rundlichen, trocknen, bleichen Schuppen der Blüthenhülle, mit lauter gelben Zwitterblümchen, von eigenthümlichem Geruche. Eine in sandigen Gegenden Deutschlands häufige Pflanze. Die Blumen sind in den Monaten Juli und August einzusammeln.

Gnaphalium arenarium L. *Sandruhrkraut, Schabenkraut, gelbes Mottenkraut, Winterblume, gelbe Strohblume.*

Abbild, HAYNE V. Taf. 5.

Syst. sexual. Cl. XIX. Ord. 2. Syngenesia superflua.

Ord. natural. Compositae-Helichryseae.

Wächst in ganz Deutschland, so wie in den übrigen Ländern Europa's, auf sandigen Hügeln, Feldern und steinigen Orten. Die Wurzel senkrecht, vielköpfig, etwas ästig, kurze Wurzelfasern überall hervortreibend, mit einer kastanienbraunen Rinde bedeckt. Aus ihr kommen mehrere einfache aufrechte Stengel, die an der Basis mehr oder weniger aufwärts gebogen, stielrund, weissgrauwollig-filzig, einen halben bis ganzen Fuss und darüber hoch sind. Die Blätter weissgrau-wollig-filzig; die wurzelständigen spatel-lancettförmig, stumpf; die stengelständigen linien-lancettförmig, etwas spitzig. Die Blumen zusammengesetzt, in einer gipfelständigen zusammengesetzten Doldentraube. Zuweilen kommen diese von sehr dunkelgelber Farbe vor, wo dann, besonders vor dem völligen Aufbrechen, die Schuppen der Blüthenhülle, von welchen die Farbe der Blumen abhängt, in das Rothe spielen, so dass man verleitet werden könnte, sie für die Blumen von *Gnaphalium dioicum* zu halten, bei welchen die Schuppen der Blüthenhülle weiss, fleischfarbig, rosenroth, pfirsichroth bis purpurroth vorkommen, so dass auch die Farbe der Blumen vom Weissen ins Purpurrothe durch alle dazwischenliegenden Abstufungen übergeht. Bei letzterer Pflanze ist

Digitized by Google

der einzige Stengel nur ¼ bis ½ Fuss hoch; die Blätter auf der oberen Fläche weichhaarig, auf der unteren seidenartig-filzig, die wurzelständigen in einem Rasen stehend, spatelförmig, oder lanzett-spatelförmig, sehr kurz stachelspitzig, mit vom Filze bedeckter Stachelspitze; die stengelständigen wechselsweise stehend, angedrückt oder angedrückt-aufrecht, linien-lanzettförmig, gegen die Spitze verschmälert, spitzig. Die Blumen zusammengesetzt zweihäusig, in einer gipfelständigen, einfachen, wenigblumigen, gedrängten Doldentraube; die des Männchens rundlich, stumpf; die des Weibchens länglich, zugerundet.

Die jetzt wieder in den Heilapparat aufgenommenen Sandruhrkrautblumen gehören zu den gelind adstringirenden Mitteln. Der Aufguss derselben ist bräunlichgelb, von bitterlich zusammenziehendem Geschmacke, und wird durch Eisensolution ziemlich stark getrübt und gefällt.

Flores Tanaceti. *Rainfarrnblumen.*

(Tanacetum vulgare L. Compositae-Artemisiaceae.)

Zusammengesetzte, doldentraubige, halbkugelförmige Blumen, mit dachziegelförmiger Blüthenhülle, mit röhrenförmigen, fünfzähnigen Scheiben-, und dreitheiligen gelben Strahlenblüthchen von bitterem Geschmacke und gewürzhaftem Geruche. Eine in Deutschland häufige Pflanze.

Tanacetum vulgare Linn. *Gemeiner Rainfarrn. Gemeines Wurmkraut.*
Abbild. Plenck 611. Hayne II. 6. Pl. med. 236. G. u. v. Schl. 214.
Syst. sexual. Cl. XIX. Ord. 2. Syngenesia superflua.
Ord. natural. Compositae-Artemisiaceae.

Der gemeine Rainfarrn, der durch ganz Europa wächst, findet sich häufig in ungebauten, steinigen, etwas feuchten Orten, an Rändern der Aecker, an Wegen, Zäunen, Hecken und Gräben.

Die Wurzel vielköpfig mit ästigen Wurzelfasern. Der Stengel aufwärts gebogen oder aufrecht, glatt, eckig, 2—4 Fuss hoch. Die Blätter abwechselnd kahl, die untern gestielt und doppelt-fiedertheilig mit gesägten Einschnitten; die obern sitzend fiedertheilig. Die halbkugeligen, goldgelben Blüthenköpfchen in flachen Doldentrauben an der Spitze des Stengels und der Aeste. Die Hülle aus dachziegelartigen spitzen Schuppen umschliesst den gewölbten nackten Blüthenboden, auf welchem in der Scheibe röhrige Zwitterblüthchen mit fünfspaltigem Rande, im Umfange einige weibliche Röhrenblüthchen mit dreispaltigem Rande sitzen. Frucht: längliche, 5—6rippige Akenen mit einem häutigen Rande am obern Rande als Samenkrone.

Die Blüthezeit ist Juli bis September und die Samenreife August bis October.

Kraut, Blumen und Samen haben einen stark balsamischen kampherartigen Geruch und bittern, gewürzhaften Geschmack; ätherisches Oel ist in allen Theilen der Pflanze enthalten.

Der wässrige Aufguss der Blätter ist bräunlich und wird durch Eisenauflösung dunkelgrün. Das wässrige Extract ist braun und sehr bitter. Die geistige Tinctur ist dunkelgrün. Der Auszug der Blumen ist, nicht sehr gesättigt, gelbgrün.

Frommherz (Geiger's Magaz. 1824. October. S. 35) hat die Blätter, die Blumen und die Samen besonders untersucht, und giebt als Bestandtheile der Blätter an: ätherisches Oel; Chlorophyll; eisengrünenden Gerbestoff; Bitterstoff; flüssigen Zucker; Gummi; wenig Eiweiss; Holzfaser; freie Aepfelsäure; äpfels. Kali, Kalk und Magnesia; salzs. Kali; schwefels. Kalk, Eisenoxyd und Kieselerde.

Die Blumen gaben: ätherisches Oel; Wachs; Weichharz; eisengrünenden

Digitized by Google

Gerbestoff; Bitterstoff; flüssigen Zucker; Gummi; Holzfaser; freie Aepfelsäure; äpfels. Kali, Kalk und Magnesia; salzs. Kali, schwefels. Kalk, Eisenoxyd und Spuren von Kieselerde. Oel wurde $^1/_{288}$ erhalten.

Die Samen enthielten: ätherisches Oel; wenig fettes Oel; Wachs; Weichharz; Bitterstoff; eisengrünenden Gerbestoff; Gummi; Holzfaser; freie Aepfelsäure; äpfels. Kali, Kalk und Magnesia, salzs. Kali; schwefels. Kalk; Eisenoxyd und Spuren von Kieselerde.

Die Wirksamkeit des Rainfarrns scheint vorzüglich in dem ätherischen Oele und im Bitterstoffe zu liegen, und dieser letztere scheint besonders wurmwidrige Kräfte zu haben, weil die Samen, welche gegen die Würmer am kräftigsten wirken, vorzüglich viel Bitterstoff und wenig ätherisches Oel enthalten.

Leroy hat diesen Bitterstoff nach dem für das Digitalin (siehe *Folia Digitalis*) von Homolle angegebenen Verfahren aus der Rainfarrnblume dargestellt, und ihn Tanacetin genannt. Dasselbe bildet eine gelblichweisse körnige Masse, ist geruchlos, sehr bitter, hintennach etwas scharf schmeckend, leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol und noch weniger in Wasser, doch schmeckt die wässrige Lösung noch deutlich bitter, und erinnert an das Tanacetum. Conc. Schwefelsäure löst es mit hyacinthrother Farbe auf. In der Hitze schmilzt es, wird aber bald braun, und verbreitet einen melilotenartigen Geruch; endlich hinterbleibt ein kohliger Rückstand.

Peschier (Trommsd. N. J. XIV. 2. S. 173) giebt folgende Bestandtheile der Blätter und Blumen an: flüchtiges Oel; fettes Oel; Harz; eine zwischen Wachs und Stearin stehende Substanz; Chlorophyll; Gummi; einen gelben Farbestoff; Extractivstoff. Die Blätter enthalten überdies noch Gallussäure und Gerbestoff; die Blumen: ein alkalisches Princip, eine eigenthümliche Säure und phosphorsauren Kalk.

Das ätherische Oel soll, nach Geoffroy d. J., wenn die Pflanze auf feuchtem Boden wuchs, grün, von Pflanzen auf trocknem Boden gelb sein. Frommherz fand es in einem mässig trocknen Sommer immer gelb. Es besitzt den Geruch der Blüthen und einen bittern, scharfen und brennenden Geschmack. Frisch entwickelte Blüthen scheinen die grösste Menge des ätherischen Oeles zu geben.

Flores Tiliae. *Lindenblüthen.*

(Tilia europaea L. Tilia microphylla Venten und Tilia platyphylla Scop. Tiliaceae.)

Blumen mit fünftheiligem Kelche, fünfblättriger Blumenkrone, zahlreichen, dem Boden eingefügten Staubfäden, und fast kugelförmigem, rauhhaarigem Fruchtknoten. Einheimische Bäume. Die Blumen müssen ohne die Stielchen und Bracteen gesammelt, und in gut verschlossenen Gefässen, auch nicht über ein Jahr, aufbewahrt werden.

Tilia europaea L. *Europäische Linde.*
Syst. sexual. Cl. XIII. Ord. 1. Polyandria Monogynia.
Ord. natural. Tiliaceae.

Unter diesem Namen sind von Linné zwei bestimmt verschiedene Arten zusammengefasst worden, die näher bezeichnet werden müssen, weil durch Bastarderzeugungen eine Menge von Formen existiren, die von den Autoren als

Digitized by Google

Species bestimmt worden sind, nicht aber von allen Arten und Formen die Blüthen gesammelt werden dürfen, da nicht alle wohlriechende Blüthen tragen.

Tilia platyphylla SCOP.

Synon. T. grandifolia EHRH., T. europaea L. zum Theil, T. pauciflora HAYNE. *Sommerlinde, Wasserlinde.*

Abbild. HAYNE III. 48.

Durch ganz Europa in Laubholzwäldern gemein, doch nirgends geschlossene Bestände bildend. Es sind Bäume, die eine Höhe von 60 — 80 Fuss, und eine Dicke des Stammes von 12 Fuss und darüber erreichen, mit dichter, ausgebreiteter Krone. Der Stamm ist mit einer graubraunen rissigen Rinde bedeckt. Die Rinde der Aeste ist glatt, an jungen Trieben grün oder oft roth überlaufen, mit weisslichen Linsenkörperchen. Blätter wechselständig, zweizeilig, ausgebreitet, gestielt, schief-herzförmig, gesägt, mit etwas ungleich langen, kurz stachelspitzigen Zähnen, in ganzrandige Spitzen plötzlich verschmälert, auf der Oberseite dunkelgrün, mit kurzen Härchen auf den Adern, auf der Unterseite blässer, grasgrün, mit abstehenden, kurzen, weichen Haaren bewachsen, ausserdem noch in den Winkeln der Adern mit einem dichten Barte. Die Blüthen zu einer 2 bis 4blüthigen Doldentraube vereinigt, auf einem achselständigen Blüthenstiele. Die gelblichen Kelchblättchen sind länglich-lancettlich, spitzig, am Rande und inwendig flaumhaarig, inwendig am Grunde mit seidenartig glänzenden angedrückten Haaren. Blumenblätter länglich, stumpf, am obern Ende etwas gekerbt, gegen den Grund verschmälert, gelblich, blässer als der Kelch. Staubgefässe bei dreissig; die fadenförmigen Staubfäden am Grunde kaum unter sich verwachsen. Fruchtknoten dicht mit angedrückten Seidenhaaren bewachsen. Griffelfadenförmig, straff, bald nach dem Verblühen abfallend. Die Zähne der Narbe aufrecht. Nuss elliptisch rundlich, mit 4 — 5 starken Längerippen, dickschalig, graufilzig, ein- oder zweisamig.

Tilia microphylla VENTEN.

Synon. T. parvifolia EHRH., T. europaea L. var. γ., T. parviflora et vulg. HAYNE. *Winterlinde. Steinlinde.*

Abbild. HAYNE. III. 46 und 47.

Diese Art, in Laubwäldern, zum Theil mit der vorigen Art gemischt, aber häufiger auf Bergen und im Norden vorkommend, steht der vorigen an Grösse und Stärke nicht nach, blüht aber in der Regel um 14 Tage später. Die Blätter sind gewöhnlich nur halb so gross als bei der Sommerlinde, auf der Oberseite dunkler grün und kahl, auf der Unterseite seegrün, in den Achseln der Adern mit einem rostbraunen, ziemlich langen und dichten Haarbarte, auch sind sie breiter und nicht selten an der Seite mit einer vorspringenden Ecke versehen, so dass sie fast dreilappig erscheinen. Die Doldentrauben bestehen aus 5 — 7 Blüthen, die aber nur halb so gross sind, als bei der vorigen Art, auch sind die Blumenblätter blässer, fast weisslich. Die Narben sind ausgespreizt. Die Früchte sind um die Hälfte kleiner, vom bleibenden, in einer und derselben Doldentraube mehr oder minder langen Griffel überragt, nur schwachkantig, von dünnerer Textur, und da sie in der Regel nur einen Samen erhalten, so nehmen sie häufig eine schiefe Gestalt an, oder sie ziehen sich, wenn die obere Keimknospe zur Reife gelangt, am Grunde birnförmig zusammen.

Die Blüthen dieser bei uns einheimischen Linden, vorzüglich die der erstern Art, haben einen angenehmen gewürzhaften Geruch, der sich aber beim Trocknen fast ganz verliert, und einen etwas süsslichen, schleimigen Geschmack. Ihre vorwaltenden Bestandtheile sind Schleim, Zucker, Extractivstoff, Eiweiss, und eine sehr geringe Menge eines überaus wohlriechenden Oeles, zu dessen Abscheidung aber das abgezogene Wasser mit Kochsalz gesättigt werden muss.

Digitized by Google

Dasselbe ist sehr dünnflüssig, farblos und ziemlich flüchtig. (Versuche von BUCHNER im Repert. 1838. XII. 430. Analyse der Lindenblüthen von SILLER in Pharm. Centr.-Bl. 1837. 645.)

Die Lindenblüthen müssen ohne die Blüthenstiele und ohne die lederartigen Deckblätter gesammelt werden. Diese Theile, besonders die letzteren, enthalten viel Gerbestoff, so dass es durchaus nicht gleichgültig ist, ob man sich eines Aufgusses der Blüthen allein oder der ganzen Inflorescenz bedient. Soll aber aus den frischen Blüthen ein destillirtes Wasser bereitet werden, so ist die Absonderung nicht nöthig.

Flores Verbasci. *Wollkrautblumen.*

(Verbascum Thapsus et thapsiforme SCHRAD. Scrophularinae.)

Einblättrige, fünflappige, unregelmässige, mehr oder weniger lebhaft gelbe Blumenkronen, von schleimigem Geschmacke und eigenthümlichem Geruche. In Deutschland häufige Pflanzen; es sind die Blumenkronen ohne die Kelche in den Monaten Juli und August bei trockner Witterung einzusammeln, auch an einem trocknen Orte schnell zu trocknen, und in vorher erwärmten und gut verstopften Gefässen aufzubewahren.

Verbascum Thapsus LINN. *Wollkraut. Königskerze.*
Verbascum thapsiforme SCHRAD. *Grossblumiges Wollkraut.*
Abbild. HAYNE XII. 38. 39. Pl. med. 158. 160. G. u. v. SCHL. 152. 153
Syst. sexual. Cl. V. Ord. 1. Pentandria Monogynia.
Ord. natural. Scrophularinae.

Man findet diese Pflanze durch ganz Deutschland an ungebauten, sonnigen Stellen, doch mehr in den südlichern, als in den nördlichen Gegenden.

Verbascum Thapsus LINN. Die Wurzel ist stark, holzig und faserig. Der Stengel ist gerade, aufrecht, einfach, stielrund, von den ganz hinablaufenden Blattstielen und Blättern geflügelt, dicht-filzig, 2—6 Fuss hoch. Die Blätter flach gekerbt, etwas runzelig, auf beiden Seiten filzig, mehr jedoch auf der untern, und daselbst mit einem hoch aufliegenden Adernetze durchzogen, die am Grunde stehenden Blätter ½—1 Fuss lang, lanzettförmig oder länglich-lanzettförmig, stumpf oder spitzlich, gestielt, in den Blattstiel verschmälert; die untern stengelständigen kürzer gestielt, mit schmalen Rändern herablaufend; die weiter folgenden länglich-lanzettförmig, sitzend, spitz oder kurz zugespitzt, und wie die übrigen alle mit breiten Flügeln am Stengel herabziehend; die obersten kürzer, darum eiförmig, länger zugespitzt. Die ährenförmige Traube ½—1 Fuss lang, einfach, gedrungen, am Grunde jedoch unterbrochen, nach dem Verblühen verlängert. Die Blüthen zu 3—4 in Büscheln, auch einzeln. Die Blüthenstiele zur Blüthezeit sehr kurz, und auch bei der Frucht noch um das Doppelte oder Dreifache kürzer als der Kelch. Dieser gross, 3 Linien lang, bei der Frucht fast 6 Linien, die Zipfel lanzettförmig, zugespitzt. Die Blume mehr trichter- als radförmig, nicht doppelt so lang als der Kelch, oft kaum ein Drittel länger, bis zur Hälfte fünfspaltig, die Lappen länglich verkehrt-eirund, aufrecht abstehend, die Röhre dick. Die Staubfäden gelb, zwei von unten bis oben, einer von der Mitte bis ans Ende, mit weisser Wolle besetzt, die übrigen zwei kahl, oder mit einigen zerstreuten Härchen angeflogen. Die Staubkölbchen der

Digitized by Google

beiden längern Träger etwas grösser, aber nach dem Verblühen nicht sehr in die Länge gezogen. Der Blumenstaub safrangelb.

Verbascum thapsiforme SCHRAD. Der vorhergehenden Art beim ersten Anblicke sehr ähnlich, aber durch die schönen grossen Blumen, welche 1—1½ Zoll im Durchmesser haben, sogleich zu erkennen. Die Blume der vorhergehenden Art hat nur ½ Zoll im Durchmesser. Die Pflanze ist ferner meist niedriger, die Blätter breiter, elliptischer, deutlicher und spitzer gekerbt und mehr zugespitzt. Die Blüthenstiele sind etwas länger, jedoch zur Blüthezeit kürzer als der Kelch, die der Frucht aber etwas länger als derselbe. Die Kelchzipfel eiförmig, zugespitzt, die grossen Blumen flach ausgebreitet, die Zipfel breit und rundlich. Die Kölbchen der längern Träger nach dem Ausleeren des Blüthenstaubes noch einmal so lang, als die der übrigen. Die zwei längeren Träger sind ebenfalls kahl, oder nur an der Spitze mit einem schwachen Büschel von Haaren besetzt.

Die Pflanze erscheint auch mit höherem Stengel zu 4 Fuss und drüber; mit mehreren Aesten, mit dichterm und dünnem Filze, mit obern Blättern, welche sich in eine lange Spitze verlaufen. Das grossblumige Wollkraut kommt in unserer Gegend häufiger vor als *V. Thapsus* L.

Verbascum nigrum LINN. Schwefliges Wollkraut, hat gestielte, gekerbte, oben dunkelgrüne, ziemlich kahle, unten fein filzige Blätter; die untern sind länglich-eiförmig, am Grunde herzförmig, langgestielt, die obersten länglich-eiförmig, fast sitzend; die Traube aus mehrblüthigen, etwas entfernten Büscheln gebildet, die Mitteltraube stets auffallend stärker. Die Blume gelb, gewöhnlich vor dem Schlunde mit fünf braunen dreieckigen Fleckchen und einem Kreise solcher im Schlunde. Die Staubgefässe safrangelb, die Wolle violett. Hiernach ist diese abweichende Art sehr leicht zu unterscheiden.

(Vergl. die Beschreibungen von *Verbascum Thapsus* u. a. A. von DIERBACH in GEIGER's Magazin 1827. August. S. 97.)

Die officinellen *Flores Verbasci* werden von *Verbascum Thapsus* und *thapsiforme*, oder auch von *V. phlomoides* (HAYNE XII. 40.) und einigen verwandten Arten gesammelt.

Die Wollkrautblumen haben frisch einen etwas betäubenden, getrocknet einen angenehmen Geruch, und geben mit Wasser destillirt ein nach Rosen (nach Andern nach Veilchen) riechendes Wasser, auf welchem Häutchen eines butterartigen Oeles bemerkt sind. Der wässrige Aufguss ist etwas schleimig-süsslich von Geschmack, und wird durch schwefels. Eisen nur schwach olivengrün gefärbt. Mit den andern Metallsalzen zeigt er die vom Schleimzucker abhängenden Reactionen. Galläpfeltinctur trübt ihn nicht; Zinnchlorür wird davon etwas opalisirend.

Nach einer Analyse von MORIN (Berl. Jahrb. XXVIII. 2. S. 90; GEIGER's Magaz. 1826. Octbr. S. 74) enthalten die Wollkrautblumen: ein gelbliches flüchtiges Oel; eine saure, grüne, fette Materie, in Aether, Alkohol, in den fetten und flüchtigen Oelen leicht auflöslich, mit der Oelsäure übereinstimmend; freie Aepfel- und Phosphorsäure; essigs. Kali; unkrystallisirbaren Zucker; Gummi; Pflanzengrün; einen harzigen gelben Farbestoff, der in kaltem Wasser wenig, in kochendem viel mehr auflöslich ist, woraus sich jedoch beim Erkalten ein Theil wieder abscheidet, in Alkohol auflöslich, fast geschmacklos, nur beim Kauen eine schwache Bitterkeit entwickelnd, wobei der Speichel gelb gefärbt erscheint, und einige Mineralsalze.

Die Wollkrautblätter haben im frischen Zustande einen schwach betäubenden, getrocknet einen nicht unangenehmen Geruch, frisch einen schwach rettigartigen, bitterlichen, getrocknet einen etwas ranzigen, schleimigen Geschmack.

Die Blumen verlieren sehr bald ihre schöne Farbe, und müssen, wenn sie

Digitized by Google

dieselbe behalten sollen, sehr schnell getrocknet und vor der Feuchtigkeit der Luft geschützt in fest verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden. Sie werden als schleimige, erweichende Mittel im Aufgusse gegeben; der Aufguss der Blumen muss durch ein feines Seihetuch gegossen werden, um die kleinen Haare von den Staubfäden davon zu trennen, welche durch mechanische Reizung des Schlundes Husten erregen würden.

Folia Althaeae. *Eibischblätter. Altheeblätter.*

(Althaea officinalis L. Malvaceae.)

Fast herzförmige, dreilappige und undeutlich fünflappige, ungleich und scharf gekerbte Blätter, auf beiden Seiten mit weisslich aschgrauem, sehr weichem Filze bedeckt. Die Pflanze wächst in verschiedenen Gegenden Deutschlands, vorzüglich an Zäunen. Es ist gestattet, die Blätter von der angebauten Pflanze anzuwenden. Sie sind in den Monaten Juni und Juli einzusammeln, bevor die Pflanze blüht.

Althaea officinalis Linn. *Gemeiner Eibisch.*

Abbild. Plenck 538. Hayne II. 25. Pl. med. 447. G. u. v. Schl. 82.

Syst. sexual. Cl. XVI. Ord. 9. Monadelphia Polyandria.

Ord. natural. Malvaceae.

Diese sehr schöne, in Europa einheimische Pflanze wächst gern an feuchten Orten, an Flüssen und Bächen, auf Wiesen und an Waldrändern; sie wird auch häufig in Gärten und auf Feldern gezogen.

Die Wurzel ist lang, rund, graugelblich und wenig ästig; sie treibt einen weissfilzigen Stengel, der aufrecht, rund, 2—4 Fuss hoch und mit einigen abwechselnden Aesten besetzt ist. Die abwechselnden, gestielten, sehr weichen, weisslichgrünen Blätter sind ausgebreitet herzförmig-eirund, mit 3—5 wenig deutlichen, spitzen, gekerbten Lappen und mit wolligem, fast seidenartigem Filze bedeckt; zwei häutige, abfallende, behaarte, tief in 2—3 schmale Zipfel getheilte Nebenblätter stehen am Grunde jedes Blattes. Die blass-purpurröthlichen, fleischfarbigen oder auch weissen Blüthen stehen in den obern Blattwinkeln in kleine Büschel vereinigt. Der Kelch ist doppelt, die Krone fünfblättrig. Die Frucht besteht aus vielen einsamigen, nicht aufspringenden Kapseln oder Carpellen, die kreisförmig an einander gedrängt am Grunde des Griffels stehen und von dem stehenbleibenden Kelche umhüllt werden.

Die Pflanze blüht im Juli und August.

Das officinelle Kraut ist geruchlos, der Geschmack desselben ist schleimig und etwas bitter. Es wird als erweichendes Mittel, jedoch selten, gebraucht; es enthält bedeutend weniger Schleim als die Wurzel.

Auch die Blumen sind als Brustmittel angewandt worden.

Folia Aurantii. *Pomeranzenblätter.*

(Citrus Aurantium L Citrus vulgaris DeC. Aurantiaceae.)

Längliche, spitze, undeutlich gezähnte, sehr glatte Blätter, mit geflügeltem Blattstiele, der Flügel verkehrt-herz-eiförmig, bis 2 Linien breit, von bitterlichem Geschmacke und gerieben angenehmem Geruche.

Digitized by Google

Im Sommer einzusammeln. Sie unterscheiden sich von den Blättern von Citrus Limonum DEC. *dadurch, dass bei diesen der Flügel des Blattstiels sehr schmal ist.*

Die Pomeranzenblätter (siehe *Cortex Fructus Aurantii*) sind auf der obern Fläche lebhaft glänzend grün, auf der untern bleich mattgrün, und zeigen gegen das Licht gehalten viele durchsichtige Punkte, die nichts Anderes, als mit Oel angefüllte Bläschen, und die vorzüglich deutlich in den frischen Blättern zu erkennen sind. Sie sind am Grunde zu beiden Seiten mit herzförmigen Flügeln oder kleinen Blattansätzen (dem wesentlichen Unterscheidungszeichen von den Citronenblättern) versehen, über denen sie leicht abgebrochen werden können. Zwischen den Fingern gerieben verbreiten vorzüglich die frischen Blätter den bekannten angenehmen Pomeranzengeruch, der bei den trocknen kaum zu bemerken ist. Sie haben einen gewürzhaft bittern Geschmack.

Die Citronenblätter, mit denen sie vermischt sein könnten, entbehren jener Blattansätze und haben einen weniger bittern Geschmack. Die Apfelsinenblätter sind eiförmig-länglich-spitz, die Blattstiele nur schwach geflügelt, und der Geschmack ist weniger aromatisch. Die Pampelmusblätter sind weit grösser, ausgeschnitten, am Ende stumpf.

Der wässrige Aufguss der Pomeranzenblätter ist braungelb, die Abkochung gelbroth. Die oxydirten Eisenauflösungen verändern die Farbe in das Dunkelbraune, doch ohne einen Niederschlag hervorzubringen, und bei keinem Grade der Verdünnung ist dieser Farbe etwas Grünes beigemischt, auch bringt die Leimauflösung keine Trübung hervor. Es ist also kein Gerbestoff vorhanden. Galläpfeltinctur bringt keine Trübung hervor. Salzsaures Zinnoxydul erzeugt einen sehr reichlichen, fast käseartigen weissen Niederschlag.

Die geistige Tinctur ist grün. Das wässrige Extract beträgt $\frac{1}{3}$, und ist bitter pomeranzenartig, etwas ekelhaft. Das geistige Extract beträgt fast eben so viel.

Die Pomeranzenblätter werden in Pulverform, oder auch im Aufgusse, verordnet.

Folia Belladonnae. *Tollkirschenblätter. Belladonnablätter.*

(Atropa Belladonna L. Solaneae.)

Elliptische, nach dem Blattstiele verschmälerte, wenig ausgeschweifte, ganzrandige, etwas spitze Blätter, die jüngeren weichhaarig, die ausgewachsenen nur auf den Rippen ein wenig behaart. Sie sind von der blühenden, in waldigen Gegenden Deutschlands wild wachsenden Pflanze einzusammeln. Sie müssen vorsichtig aufbewahrt werden.

Atropa Belladonna L. *Gemeines Tollkraut, Wolfskirsche, Tollkirsche, Tollbeere, Wuthbeere.*

Abbild. PLENCK 125. HAYNE I. 43. Pl. med. 191. G. u. v. SCHL. 8.

Syst. sexual. Cl. V. Ord. 1. Pentandria Monogynia.

Ord. natural. Solaneae.

Diese im südlichen Europa, in Italien, der Schweiz, England, überhaupt in den wärmern und gemässigten Himmelsstrichen gewöhnliche Pflanze wächst

Digitized by Google

häufig in gebirgigen, hohen Waldungen, in schattigen Gräben und an Hecken, wird auch bei uns in Gärten gezogen; sie liebt besonders Kalkboden.

Aus der ausdauernden, schief absteigenden, fast walzenförmigen, etwas knotigen, ästigen, stark befaserten, schmuzig gelbbräunlichen, inwendig weissen Wurzel erhebt sich ein aufrechter, 3—5 Fuss hoher, stielrunder, schwach gerieften, weichhaarig-drüsiger, unten einfacher Stengel, mit zweitheiligen Aesten. Die abwechselnd stehenden Blätter sind gestielt, gross, eirund, an beiden Enden zugespitzt, ganzrandig, ziemlich glatt, die Adern der Unterseite und Blattstiele drüsig-weichhaarig. An den Aesten stehen die Blätter zu zwei, nicht gegenüberstehend, von denen das eine kleiner ist. Blumen einzeln oder zu zweien, gestielt, in den Blattwinkeln überhängend. Kelch einblättrig, tief 5spaltig, stehenbleibend; die Lappen eiförmig, stark zugespitzt; Corolle zolllang, schmuzig grüngelb mit braunen Adern, nach oben zu schmuzig purpurviolett, glockenförmig, mit kurzem, stumpf 5lappigem, zurückgebogenem Saume. Frucht eine kugelige, glänzend schwarze, auf dem ausgebreiteten Kelche aufsitzende, 2fächrige, vielsamige Beere, innen mit röthlichem Safte, an zwei mittelständigen Mutterkuchen, rund herum zahlreiche nierenförmige bräunliche Samen tragend.

Diese Pflanze blüht im Juni, Juli und August und bringt im September und October reife Samen.

Die officinellen Blätter an der Wurzel sind 8—10 Zoll lang und halb so breit, die am Stengel sind verhältnissmässig kleiner, von betäubendem unangenehmen Geruche und ein wenig scharf zusammenziehendem Geschmacke. Sie werden jährlich frisch zur Zeit der Blüthe eingesammelt.

Man verwechselt sie mit den Blättern des gemeinen Nachtschattens (*Solanum nigrum*), welche aber nicht so gross, langgestielt, nicht spitzig, sondern stumpf und am Rande etwas gezähnt sind.

Die erste wissenschaftliche Untersuchung der *Belladonna* nach dem damaligen Stande der Wissenschaft verdanken wir VAUQUELIN (TROMMSD. J. XIX. 2. S. 149). Er forschte nach einem ähnlichen scharfen Prinzipe, wie er es in dem Tabak gefunden hatte, ohne jedoch ein solches darstellen zu können. Als Bestandtheile des ausgepressten und vom Satzmehle befreiten Saftes der Belladonnablätter wurden erhalten: ein in Alkohol und Wasser auflöslicher Extractivstoff, welcher sich als das wirksame Prinzip enthaltend auswies, und stickstoffhaltig war, eine in Weingeist unauflösliche thierisch-vegetabilische Substanz, freie Essigsäure, und mehrere Kalisalze, nämlich viel salpeters., salzs., schwefels., saures oxals. und essigs. Kali. Durch Verbrennen der zurückgebliebenen fasrigen Theile der Belladonnablätter wurde eine Asche erhalten, die aus einer sehr grossen Menge Kalk, welcher an Oxalsäure gebunden gewesen war, aus phosphors. Kalk, Eisenoxyd und Kieselerde bestand.

Nach der Entdeckung der Pflanzenbasen lag es nahe, auch in der Belladonna nach einem ähnlichen Träger des narkotischen Prinzips zu forschen und dieses ist vielfältig und auf verschiedene Weise geschehen. (RUNGE in Neueste phytochemische Entdeckungen, S. 120; PESCHIER in TROMMSD. N. J. V. 1. 89.; RANQUE und SIMONIN in BERZELIUS' Jahresbericht IX. 1830. 218.; BRANDES in BUCHN. Repert. VIII. 289 und IX. 40, und Annal. d. Pharm. 1832. I. 68.) Eine wirkliche Pflanzenbase haben jedoch erst GEIGER und HESSE (Annal. d. Pharm. 1833. V. 43. VI. 44.) und unabhängig von ihnen MEIN (ebend. 67.) dargestellt.

GEIGER und HESSE wandten hierzu das wässrige Belladonnaextract (aus den Blättern bereitet) an. Dasselbe wird in Wasser aufgenommen, die Lösung klar filtrirt, mit Aetznatron bis zur alkalischen Reaction versetzt und dann mit dem $1\frac{1}{2}$fachen Volumen Aether geschüttelt. Der Aether, welcher das durch das Na-

Digitized by Google

tron von einer Säure geschiedene Atropin aufnimmt, trennt sich schnell wieder von der Flüssigkeit und wird abgegossen. Die Behandlung mit Aether wird auf dieselbe Weise wiederholt. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt das Atropin, gemengt mit Fett und Chlorophyll, zurück. Man übergiesst dasselbe mit etwas Wasser, neutralisirt mit sehr verdünnter Schwefelsäure, setzt dann noch einen geringen Ueberschuss hinzu und schüttelt die Lösung nur mit gerade so viel frisch bereiteter Blutlaugenkohle, dass die zuvor braungefärbte Flüssigkeit gelblich erscheint. Man filtrirt dann von der Kohle ab und scheidet durch Natronlauge das Atropin, welches nach starkem Umrühren als weisses Pulver oder in Gestalt zäher Flocken niederfällt. Die vom Atropin abfiltrirte Flüssigkeit und das Waschwasser setzen nach einiger Zeit noch etwas Atropin ab.

Mein benutzte, was zweckmässiger ist, die Belladonnawurzel. 24 Th. sorgfältig getrockneter Belladonnawurzeln, höchst fein gepulvert, werden mit 60 Th. reinen Weingeistes von 86 bis 90 Proc. mehrere Tage hindurch digerirt, stark ausgepresst, dies nochmals mit einer gleichen Menge Weingeist wiederholt, die vereinigten und filtrirten Tincturen mit 1 Th. pulvrig trocknem Kalkhydrate durch Anreiben hinreichend vermengt, während 24 Stunden oft geschüttelt, dann filtrirt, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure tropfenweise bis zu geringem Ueberschusse versetzt, die vom hierdurch ausgeschiedenen Gipse abfiltrirte Flüssigkeit in eine Retorte gegeben, bis zur Hälfte oder etwas weiter abdestillirt, der Retortenrückstand mit Hinzufügung von 6 bis 8 Th. reinen Wassers sehr gelind bis zur Verdampfung alles Weingeistes erwärmt, die rückständige, durch Filtriren nöthigenfalls geklärte, und bis auf 3½ bis 2 Th. vorsichtig eingeengte Flüssigkeit nach dem Erkalten mit einer concentrirten wässrigen Lösung von einfach kohlensaurem Kali, am besten in flachen Gefässen, tropfenweise und unter mässigem Umrühren der Flüssigkeit nur so lange versetzt, bis diese sich schmuzig getrübt zeigt, worauf man sie einige Stunden in Ruhe lässt, um zuerst ein gelbliches Harz abzuscheiden, welches in Weingeist gelöst demselben ein schillerndes Ansehen ertheilt und der Krystallisation des Atropins sehr hinderlich ist. Wird die schwefels. atropinhaltige Flüssigkeit hinreichend eingeengt und ihr von Neuem eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali zugesetzt, so pflegt sie, wenn sie nicht zu arm an Atropin war, nach einiger Ruhe gallertartig zu gestehen. Die Mutterlauge wird behutsam abgegossen oder durch ein Filtrum getrennt, und derselben von Neuem so lange kohlensaures Kali zugesetzt, als sie davon noch getrübt wird. Die gerinnende Mischung zeigt, 12 bis 24 Stunden sich selbst überlassen, nicht selten auf ihrer Oberfläche oder in der Masse weisse sternartige Punkte von krystallisirtem Atropin. Beim Durchrühren sinkt die gallertartige Masse sehr zusammen, entlässt eine Menge Mutterlauge, wovon sie durch Abtröpfeln auf einem Filter und anfangs gelindes Pressen zwischen Löschpapier möglichst befreit wird. Da das frisch gefällte, noch feuchte und unreine Atropin durch Auswaschen mit Wasser viel verliert, so trocknet man dasselbe, zerreibt es und rührt es mit Wasser zu einem Teige an, entfernt schnell durch Pressen zwischen Papier die Lauge, trocknet den Rückstand wiederum aus, löst dieses rohe Atropin in dem fünffachen Gewichte Alkohol auf, filtrirt die Auflösung und giesst dieselbe in ein 6—8faches Volum reinen Wassers, welches dadurch milchig getrübt wird. Nach 12 bis 14 Stunden findet man bei einem richtigen Verhältnisse der geistigen Lösung zu dem Wasser das Atropin büschelförmig krystallisirt und von hellgelber Farbe, sonst aber erscheint es mehr gefärbt und sehr verworren angeschossen. Nach dem Abspülen mit ein paar Tropfen Wasser wird es auf Fliesspapier gelegt und getrocknet. Behandelt man dasselbe noch einmal auf die gleiche Weise, so er-

Digitized by Google

hält man ein fast weisses und regelmässig krystallisirtes Atropin. Aus 12 Unzen Wurzeln erhielt Mein beinahe 12 Gran reines Atropin.

Richter (Journ. f. prakt. Chem. XI. 29) hat noch eine andere Darstellungsmethode angegeben. 8 Pfund grob gepulverte Belladonnawurzel werden mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug auf ungefähr 20° R. erwärmt und durch Zusatz von Hefe in Gährung gebracht. Nach 3 Tagen filtrirt man und erhitzt das Filtrat zur Abscheidung von Eiweiss und Hefe bis zum Kochen. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur Consistenz eines dünnen Extracts abgedampft, mit 8 Unzen Aetzammoniakflüssigkeit zusammengebracht und 24 Stunden hindurch mit 4 Pfd. Weingeist digerirt. Der geistige Auszug, welcher atropasaures Atropin, Schillerstoff, Extractivstoff und Kali- und Ammoniaksalze enthält, wird durch Destillation von dem Weingeiste befreit und der Rückstand im Wasserbade wieder zur Extractconsistenz abgedampft. Das Extract behandelt man von Neuem mit 2 Unzen Ammoniak und 1 Pfund höchstrectificirtem Weingeist. Nachdem durch Schütteln eine gleichförmige Masse entstanden ist, setzt man 1 Pfd. Aether hinzu und schüttelt tüchtig durch einander; Extractivstoff scheidet sich dadurch als eine extractartige Masse ab. Nach einiger Ruhe decantirt man die fast wasserklare ätherisch-geistige Tinctur und destillirt im Wasserbade Aether und Weingeist ab. Der vollkommen vom Aether und Weingeiste befreite, durch ein wenig Wasser zur Syrupsconsistenz verdünnte Rückstand wird nun mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, wodurch sich beim Umrühren das Atropin als gelblich brauner Niederschlag ausscheidet, den man mit Ammoniakflüssigkeit abspült. Um das Atropin zu reinigen, wird es zur Entfernung des anhängenden Ammoniaks unter ein wenig Wasser im Wasserbade geschmolzen, dann mit seinem 16fachen Gewichte Wasser erwärmt und mit höchst verdünnter Schwefelsäure (1 Säure 19 Wasser) ein wenig übersättigt, worauf man ¼ vom Gewichte des unreinen Atropins Blutlaugenkohle zusetzt, umrührt, im Dampfbade bis zum Kochen erhitzt und dann filtrirt. Das Filtrat wird bis zum Erscheinen kleiner spiessiger Krystalle, die aber nicht beständig sind, sondern sich durch Umrühren wieder zertheilen lassen, abgedampft, die concentrirte Lösung des schwefelsauren Atropins mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, wo sich das Atropin als vollkommen weisser Niederschlag abscheidet. Gut mit Ammoniakflüssigkeit abgewaschen und durch Schmelzen unter ein wenig heissem Wasser von anhängendem Ammoniak befreit, kann es als rein angesehen werden.

Das Atropin stellt ein weisses, trocknes, mit glänzenden Krystalltheilchen untermengtes Pulver dar; doch lässt es sich auch in farblosen, glänzenden, büschelförmig gruppirten zarten Prismen oder Nadeln erhalten. Es ist geruchlos, von höchst widerlich bitterm und etwas scharfem Geschmacke, mit lange anhaltendem, gleichsam metallischem Nachgeschmacke, schwerer als Wasser, luftbeständig, wird aber in Berührung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verändert (ebend. VII. S. 269); es verliert nämlich seine Krystallisationsfähigkeit, die bereits gebildeten Krystalle verschwinden wieder, die Flüssigkeit färbt sich schwach gelblich, und beim Abdampfen erhält man einen unkrystallisirbaren Rückstand, welcher in jedem Verhältnisse in Wasser löslich ist, wogegen krystallisirtes Atropin über 200 Th. bei gewöhnlicher Temperatur zur Lösung erfordert; auch nimmt es hierbei einen widerlich narkotischen Geruch an. Seine giftige Wirkung ist unverändert, und bindet man es an eine Säure, und behandelt die Lösung mit Blutlaugenkohle, so schlagen Alkalien den grössten Theil in fester Form daraus nieder, welches wieder krystallisationsfähig ist. Es reagirt bedeutend und bleibend alkalisch. In gelinder Wärme schmilzt es und giebt in stärkerer Hitze ammoniakalische Dämpfe. Es ist in Alkohol leicht löslich. Von den fixen ätzenden Alkalien wird es allmählig zer-

Digitized by Google

setzt. Ammoniak wirkt selbst in der Wärme nicht zersetzend, und die kohlensauren und die Erdalkalien bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls nicht; Blutlaugenkohle aber zersetzt das Atropin ziemlich schnell schon bei gewöhnlicher Temperatur, und sehr schnell beim Erwärmen. Bei der Bereitung des Atropins muss also Ueberschuss von ätzenden fixen Alkalien und von Blutlaugenkohle, besonders länger fortgesetzte Einwirkung derselben, möglichst vermieden werden. Die Säuren werden davon vollständig neutralisirt; die Atropinsalze sind im Allgemeinen sehr leicht löslich im Wasser, auch in Alkohol, aber kaum in Aether, zum Theil krystallisirbar. Eine unwägbare Menge Atropin, im aufgelösten Zustande ins Auge gestrichen, bewirkt Erweiterung der Pupille.

Die elementare Zusammensetzung des Atropins ist nach LIEBIG's Analyse $C^{34}H^{23}NO^6 = 3662{,}925$, wonach es aus 70,95 Kohlenstoff, 7,84 Wasserstoff, 4,83 Stickstoff und 16,38 Sauerstoff besteht.

Atropasäure. Wird die bei der Ausfällung des Atropins erhaltene ammoniakalische Flüssigkeit zur Verflüchtigung des Ammoniaks abgedampft, dann mit Aetzkali gesättigt, durch Thierkohle entfärbt, bis fast zur Trockne abgedampft, das Kalisalz durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und zur Krystallisation befördert, so schiessen lange, zugespitzte Krystalle an, welche RICHTER für eine eigenthümliche Säure, Atropasäure, zu halten geneigt ist, die jedoch wegen zu geringer Ausbeute nicht genau untersucht werden konnte; sie war flüchtig und doch keine Benzoësäure.

Auch einen Blauschillerstoff hat der Verf. dadurch erhalten, dass er die zur Entfärbung des atropinsauren Kali's angewandte Kohle mit heissem Alkohol auszog, filtrirte und im Wasserbade abdampfte. Dieser Stoff sieht im syrupartigen Zustande gelb aus, giebt kein Zeichen von Krystallisation, löst sich in Alkohol, nicht in Aether, wohl aber in einem Gemisch von beiden und hat die Eigenschaft, schwach blau zu schillern, welche Eigenschaft durch Zusatz von etwas Ammoniak erhöht wird. Im Wasser löst er sich mit gelber Farbe und schillert ins Blaue.

LUEBEKIND (Pharm. Centralbl. 1839. 448) will eine frühere Angabe von BRANDES, die auf einem Irrthume beruhend angesehen wurde, dass die Belladonnablätter eine flüchtige Pflanzenbase enthalten, ähnlich dem Coniin und Nicotin, bestätigt gefunden haben. In dem aus 36 Pfund Belladonnablätter mit 12 Unzen Aetzkali erhaltenen Destillate wurde durch Platinchlorid nicht reiner Platinsalmiak, sondern ein weisser, nicht krystallinischer Niederschlag erhalten, der in Ammoniak löslich war. Wurde derselbe mit 2 Th. reinem kohlensauren Kali gemengt und in einer Retorte erhitzt, so setzte sich im obern Theile des Halses ein weisses Sublimat ab, welches weder Kohlensäure noch Chlor enthielt. Dieses Sublimat hat der Verf. Belladonnin genannt. Es ist in Wasser leicht löslich, reagirt alkalisch, krystallisirt in farblosen, vierseitigen Prismen mit octaëdrischer Zuspitzung, von einem ammoniakähnlichen Geruche. Seine Salze sind den Ammoniaksalzen sehr ähnlich. Diese Angaben erwecken wenig Vertrauen.

Die Belladonnablätter werden in Pulverform oder im Extracte innerlich und äusserlich zu Kataplasmen u. s. w. gebraucht, müssen aber nur mit heissem Wasser übergossen, nicht gekocht werden.

Eine besondere Einwirkung auf den thierischen Organismus, welche sie jedoch mit mehreren narkotischen Pflanzen gemein hat, äussert die Belladonna dadurch, dass sich die Pupille des Auges erweitert, wovon man bei Staaroperationen Nutzen zieht. Diese Wirkung zeigt daher auch in ausgezeichnetem Grade das Atropin und die Atropinsalze.

Digitized by Google

Folia Bucco. *Buckoblätter.*

(Barosma crenulata Willd. Diosma crenulata L. et Barosma serratifolia Willd. Rutaceae.)

Lanzettförmige, kurze (8 bis 9 Linien lange), fast stumpfe, knorplich-gekerbte, sehr glatte, unterhalb mit Drüsen bestreute, lederartige Blätter von strengem Geruche. Nicht verwerflich sind die, welche gemischt sind mit den ähnlichen, aber schmälern Blättern von Barosma serratifolia. *Sie werden von dem Vorgebirge der guten Hoffnung zu uns gebracht.*

Diosma crenata Linn. *Gekerbtblättrige Diosma.*
Abbild. Pl. med. 377.
Syst. sexual. Cl. V. Ord. 1. Pentandria Monogynia.
Ord. natural. Rutaceae.

Ein am Vorgebirge der guten Hoffnung wachsender Strauch von 3—5 Fuss Höhe, mit abstehenden, gegenüber- oder zu 4 nahe an einander stehenden Aesten und Aestchen, mit abstehenden, gegenständigen, 8—10 Linien langen, 3 bis 4 Linien breiten, kurzgestielten, umgekehrt-eiförmig-länglichen, am Rande gleichförmig stumpf gesägten, ganz glatten, oben dunkel gelbgrünen, glänzenden, unten hellern, graulichen, matten Blättern und mit besonders auf der untern Fläche deutlichen Drüschen, die gegen das Licht als durchscheinende Punkte erscheinen und so stehen, dass zu äusserst am Rande des Blattes, am Vereinigungspunkte der Schenkel je zweier Zähne, sich eine grössere Drüse befindet, als die übrigen in der Mitte des Blattes. Die weissen Blüthen stehen einzeln in den Winkeln der obern Blätter.

Von *Diosma serratifolia* Willd. (Pl. med. 378), einem ganz ähnlichen, ebenfalls capischen Strauche, der sich durch längere und schmälere, linien-lanzettförmige Blätter unterscheidet und daher von Einigen auch nur als Varietät angesehen wird, kommen die sogenannten langen Buccoblätter.

Die Buccoblätter, die, so wie die Blätter mehrerer Diosmen, seit den ältesten Zeiten von den Hottentotten als Arzneimittel benutzt wurden, bei uns aber erst seit einigen Jahren bekannt geworden sind, haben einen durchdringenden eigenthümlichen, rauten- und kampherartigen Geruch und einen gewürzhaften, etwas stechenden, pfeffermünzartigen, bittern Geschmack.

Nach einer Untersuchung von Cadet de Gassicourt enthalten 100 Th. dieser Blätter: ätherisches Oel 0,665; Gummi 21,170; geistig-wässriges Extract 5,170; Chlorophyll 1,100; Harz 2,151. Umfassender ist die Analyse von R. Brandes (Archiv XXII. 1827. S. 229). In einem halben Pfunde wurden gefunden: ätherisches Oel 34 Gran; Essigsäure unbestimmt; Pflanzeneiweiss 35 Gran; Gummi 488; salzs. und schwefels. Kali 36,25; phosphors., äpfels. und schwefels. Kalk 55,75; Grünharz 463; Aepfels. und durch Galläpfelauszug fällbare thierisch-vegetabilische Materie 60; phosphors. Bitterde 2; äpfels. Bittererde 5; Diosmin, von hellbräunlich gelber Farbe, von etwas stechendem und bitterm Geschmacke, von dem Perubalsam ähnlicher Consistenz, sehr zähe und klebrig, in Wasser, aber nicht in Aether und Alkohol, selbst mit Hülfe der Wärme, auflöslich, scheint chemisch dem Kathartin, Bryonin und Colocynthin nahe zu stehen, 115; Halbharz 90; Grünharz 20; phosphors. und oxals. Kalk mit einer dem Bassorin ähnlichen Substanz 174; verhärtetes Eiweiss 22; durch Alkali ausgezogener, in

Digitized by Google

Wasser und Alkohol löslicher, brauner Farbestoff 60; durch Alkali ausgezogene, in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche, thierisch-vegetabilische Substanz 93; salzs. und schwefels. Kali, schwefels. und phosphors. Kalk mit Spuren von Eisenoxyd (durch die Verbrennung der Faser erhalten) 20; Faser 1728; Wasser 497. S. = 3744 Gran.

Das ätherische Oel und das Diosmin möchten die vorzüglich wirksamen Bestandtheile und das Infusum die zweckmässigste Verordnung sein.

Die Buccoblätter sind bei Verdauungsbeschwerden, Gries, erhöhter Reizbarkeit der Blase u. s. w. angewendet worden.

Folia Cardui benedicti. *Kardobenedictenblätter.*

(Cnicus benedictus GAERTN. DEC. Centaurea benedicta L.)

[Compositae-Cynareae.]

Sitzende, buchtig-fiedertheilige, gezähnte und mit Stacheln besetzte, weichhaarige, sehr bittere Blätter. Eine jährige, vorzüglich in Griechenland wild wachsende, bei uns angebaute Pflanze.

Centaurea benedicta LINN. *Cardobenedictenkraut; Benedictenflockenblume.*

Synon. Cnicus benedictus SPRENG. GAERTN. DEC.

Abbild. PLENCK 634. HAYNE VII. 34. Pl. med. 223. G. u. v. SCHL. 174.

Syst. sexual. Cl. 19. Ord. 3. Syngenesia frustanea.

Ord. natural. Compositae-Cynareae.

Diese sehr geschätzte Arzneipflanze wächst in den südlichen Ländern Europa's, in Frankreich, Spanien und Griechenland wild; bei uns wird sie in Gärten gebaut.

Die Wurzel ist einjährig, ästig; der Stengel aufrecht, etwas eckig, röthlich gefärbt, vom Grunde an in viele lange, abstehende Aeste zertheilt und überall mit langen, krausen, weissen, etwas klebrigen Haaren bedeckt. Die Wurzelblätter, die ungefähr einen Fuss Länge erreichen, laufen in einen Blattstiel herab, sind gefiedert zerschnitten, mit entfernten, buchtig-gezahnten Abschnitten. Die Stengelblätter sind sitzend, die obern etwas herablaufend, an der Basis breiter, gegen die Spitze buchtig ausgerandet und gezahnt; alle sind mit ähnlichen Haaren wie der Stengel und am Rande mit kleinen Dornen versehen. Die Blüthen sitzen an den Spitzen der Zweige zu Blüthenköpfchen vereinigt, welche bestehen aus einer eiförmigen Hülle, aus vielen dachziegelförmig übereinander stehenden Schuppen von verschiedener Gestalt, anliegenden eiförmig-länglichen Blättchen, deren Spitze in eine abstehende, mehr oder weniger fein gefiederte Dornenspitze übergeht; der Blüthenboden, mit borstenartigen Haaren bedeckt, trägt 20—25 gelbe Röhrenblüthchen; die in der Scheibe sind Zwitter, die des Strahls weiblich. Der Samen ist etwas gekrümmt, gerippt, gelblichgrau, von oben mit einer Bürste von steifen Borsten umgeben, einen süssen weissen Kern enthaltend.

Es ist nicht gleichgültig, auf welchem Boden und auf welchem Standorte man diese wirksame Pflanze zieht. Sie wird, wie WIEGMANN bemerkt, am heilkräftigsten auf sandigem und magerm, aber der Einwirkung des Sonnenlichts sehr ausgesetztem Boden. Die beste Zeit, das Kraut zu Species oder wohl gar zum Pulverisiren zu sammeln, ist dann, wenn es nur 4 grosse Blätter und noch keinen Trieb zur Bildung der Blüthe hat, weil es sonst stenglig und das Pulver haarig wird. Heilkräftiger und zum Extracte tauglicher wird es aber, wenn

Digitized by Google

man es zur Zeit der Eröffnung der Blume abschneidet. Es verliert beim Trocknen bis $^3/_4$ an Feuchtigkeit. Der Geschmack ist in hohem Grade rein bitter, 8 Pfund getrocknetes Kraut geben 30 Unzen wässriges Extract, aus welchem sich mit der Zeit Salpeterkrystalle auszuscheiden pflegen. Wiegmann erhielt durch Auskochen aus 1 Pfunde von dem jungen saftigen Kraute 5 Unzen, aus 1 Pfd. von dem bis zur Entwickelung der Blüthe gelangten Kraute nur 4 bis $4^1/_2$ Unzen von dem vorigen durch mehr Bitterkeit und salzigen Geschmack verschiedenes Extract.

Der kalte Aufguss der Blätter lässt nach dem Verdunsten einen ansehnlichen Niederschlag fallen, der nach Soltmann's Versuchen (Berl. Jahrb. 1815. S. 86) grösstentheils aus Gips besteht. Aus 1000 Gran trocknen Krautes erhielt Herr Soltmann 45 Gr. eines grünen, weichen Harzes; 155 Gr. Extractivstoff; 83 Gr. Schleim und Gummistoff. S. = 283 Gran. Von Salzen enthält das Kraut noch eine ziemliche Menge essigsaures Kali, welches die Ursache ist, dass das aus dem Kraute bereitete Extract die Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Nach Morin (Brand. Arch. XXIV. S. 183) enthält das blühende Kraut eine eigenthümliche bittere Materie, in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, nicht in fetten Oelen auflöslich, Grünharz; fettes Oel; Halbharz; ätherisches Oel; Schleimzucker; Gummi; Eiweiss; äpfels. Kali; mehrere Mineralsalze; Spuren von Schwefel.

Die Wirksamkeit dieser Pflanze liegt in den bittern extractiven und salzigen Theilen, daher schon ein kalter wässriger Aufguss die wirksamen Theile auszieht. Die Abkochung soll dem Magen mehr widrig und bisweilen selbst brechenerregend sein. Am gebräuchlichsten ist das Extract, welches die wirksamen Theile in sich vereinigt enthält.

Selten sind noch im Gebrauche die Blätter der Mariendistel (*Carduus Marianus*; Hayne VIII. 30. Pl. med. 221) aus derselben Classe und Ordnung, die gross, breit, weiss gefleckt, sehr tief gezackt und am Rande stachlig sind. Die Blume besteht aus purpurrothen Blümchen. Die Samen, Stechkörner oder Stichkörner (*Semen Cardui Mariae*) sind cylindrisch, platt und enthalten unter einer braunen, glänzenden Rinde einen weissen und süssen Kern.

Folia Digitalis. *Fingerhutblätter.*

(Digitalis purpurea L. Scrophularinae.)

Längliche oder länglich lanzettförmige, nach dem Blattstiele verschmälerte, spitz gekerbte, runzliche, vorzüglich unterhalb mehr oder weniger filzige Blätter, von bitterm und scharfem Geschmacke. Eine zweijährige Pflanze, die in Deutschland, vorzüglich in bergigen Gegenden wächst. Die Blätter sind von den blühenden, wild wachsenden, nicht von den in Gärten angebauten Pflanzen einzusammeln; sie müssen im Schatten getrocknet und in vom Lichte entfernten Gefässen, auch nicht über ein Jahr, aber vorsichtig aufbewahrt werden.

Digitalis purpurea Linn. *Rother Fingerhut.*
Abbild. Plenck 506. Hayne I. 45. Pl. med. 154. G. u. v. Schl. 7.
Syst. sexual. Cl. XIV. Ord. 2. Didynamia Angiospermia.
Ord. natural. Scrophularinae.

Digitized by Google

Der purpurrothe Fingerhut wächst in mehreren Gegenden Deutschlands, auf dem Harze, Brocken, in der Schweiz. Man findet ihn häufig in steinigen, sandigen, bergigen und waldigen Gegenden, an Wegen, an den Rändern der Wälder und an Feldern. Seiner schönen Blumen wegen wird er auch in Gärten zur Zierde gezogen.

Aus einer zweijährigen Wurzel mit vielen langen, dünnen, gelblichen Wurzelfasern erhebt sich ein gerader, aufrechter, rundlicher, erst einfacher, unter der Inflorescenz wenig ästiger, weichhaariger, beblätterter Stengel. Die Blätter sind abwechselnd, gestielt, eirund oder länglich-eirund, am Blattstiele herablaufend, besonders unten weichhaarig, runzlig, mit unten vortretendem Adernetze; die obern Blätter allmählig kleiner, fast sitzend. Die Blumen stehen in einer einseitigen, mit Deckblättern versehenen Traube; die Blüthenstiele sind aufrecht weichhaarig, die Blumen hängend. Die Blumenkrone glockenförmig, unregelmässig, am Grunde röhrig-walzenförmig, oben bauchig erweitert, mit kleinem, unregelmässig vierlappigem Saume; der obere Lappen etwas zurückgebogen, der untere grösser, vorgezogen; von rother Farbe (selten weiss), innen auf der untern und auf der äussern Seite mit augenähnlichen Flecken und einzelnen Haaren besetzt. Staubfäden kürzer als die Krone. Frucht: die aufrechte, eiförmige, spitze, zweiklappige Kapsel weichhaarig, die Scheidewand durch eine Frucht bezeichnet; die beiden Klappen beim Aufspringen mehr oder weniger zweispaltig; Samen schmuzig braun, elliptisch.

Diese zu den scharfen Giftpflanzen Deutschlands gehörende Pflanze blüht im Juni bis August. Durch Cultur verändert sich die Pflanze sehr; die Blätter nehmen eine frischere grüne Farbe an und verlieren ihre Behaarung.

Die der Vorschrift gemäss nur von der wildwachsenden Pflanze beim Anfange des Blühens und bei trocknem Wetter gesammelten Blätter besitzen einen unangenehmen, ekelhaften, scharf bitterlichen Geschmack, und gequetscht einen eigenen widrigen Geruch, der sich aber beim Trocknen verliert. Die getrockneten Blätter dürfen ihre grüne Farbe nicht verloren haben, und es ist zweckmässig, nach Buchner's Vorschlage sie zerkleinert in verstopften Flaschen vor der Sonne geschützt aufzubewahren, sowie auch das sogleich nach dem Trocknen bereitete Pulver, da der wirksame Bestandtheil, wie wir weiter unten sehen werden, aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und leicht zersetzt werden kann.

Zuweilen sollen die Blätter des Fingerhuts verwechselt werden mit den Blättern des Wollkrautes (*Verbascum Thapsus* Linn.), welche aber dicker, auf beiden Seiten wollig, viel weicher anzufühlen und weisslich oder graugrün sind; so auch mit den scharf anzufühlenden, am Rande ungekerbten, mit kleinen Borsten besetzten Blättern des Beinwells (*Symphytum officinale* Linn.); endlich mit den von *Conyza squarrosa*, die aber stumpfer, mehr ganzrandig, auf beiden Seiten mit steifen, abwärts stehenden Haaren besetzt und rauch anzufühlen, auch auf beiden Seiten gleich gefärbt sind.

Der gesättigte kalte Aufguss des rothen Fingerhuts ist braun, geruchlos, von scharfem, bitterm Geschmacke. Vier Unzen Wasser nehmen von einer halben Unze Kraut durch eine kalte Digestion von 36 Stunden beinahe alles Auflösliche und Schmeckbare auf. Schwefelsaure Eisenauflösung verändert die Farbe des beinahe zur Wasserklarheit verdünnten Aufgusses ins Grüne, der gesättigte Aufguss wird dann schwarzgrün; salpetersaure Quecksilberauflösung bringt darin einen fleischfarbigen Niederschlag hervor, ähnlich demjenigen, welchen dieses Reagens auch in der Auflösung des Extractivstoffes des Schierlings bewirkt. Die Abkochung des rothen Fingerhutes wird vom schwefelsauren Eisen beinahe schwarz wie Tinte. Der rectificirte Weingeist zieht in der Digestionswärme eine

Digitized by Google

sehr gesättigt grüne, sehr bitter, scharf und widrig schmeckende Tinctur aus, die von zugesetztem Wasser nicht milchig wird.

Déstouches (Trommsd. J. XVIII. 2. S. 449) erhielt aus 4 Unzen Kraut durch Infusion 2 Unzen eines sehr braunen und glänzenden Extracts, das viel essigsaures Kali enthielt.

Haase (Diss. de Digit. purp. Lips. 1842) erhielt aus 100 Th. der getrockneten Blätter: Faserstoff, mit etwas verhärtetem Eiweiss verbunden, 52,0; gummige und schleimige Substanz, mit sehr wenig Kali und Weinstein, 15,0; sauerkleesaures Kali 2,0; harzige Substanz 5,5; Extractivstoff 15,0; Wasser, vom Geruche des Heues, 5,5; Verlust 5. Haase hält die harzige Substanz für den vorzüglich wirksamen Bestandtheil.

Es lag wohl die Vermuthung sehr nahe, dass, wie in andern narkotischen und drastischen Pflanzen, auch in der Digitalis ein eigenthümlicher Bestandtheil vorhanden sein müsse, durch welchen die in grösseren Gaben giftigen Wirkungen dieses Krautes auf den thierischen Organismus bedingt würden, indessen haben lange Zeit hindurch die auf Darstellung dieses Stoffes gerichteten Bemühungen nicht zu dem gewünschten Resultate geführt. Le Royer (Schweigg. N. J. 1824. XII. 110 und Geig. Magaz. VII. 25.) zog unmittelbar das Kraut, Planiava das wässrige Extract mit Aether aus, und durch weitere Behandlung mit Wasser, Bleioxyd u. s. w. wurde dann eine braune schmierige Substanz erhalten, die, nach Le Royer, auf geröthetes Lackmuspapier langsam alkalische Reaction zeigte, und deren Alkohollösung zu einem Tropfen auf einer Glastafel abgedampft miskroskopische Krystalle hinterliess, die aber an der Luft schnell zerflossen. Dulong (Trommsd. N. J. 1827. XVI. 2. 209.) erhielt durch ein ähnliches Verfahren eine röthlichgelbe, sehr bittere, in der Kälte harte und brüchige, in der Wärme aber weiche und fadenziehende Masse, die er Digitalin nannte, womit Brandes (Archiv XI. 125. und XIII. 147.) übereinstimmte. Lancelot (Pharm. Centr.-Bl. 1833. 620.) gab dann an, ein Digitalin von basischen Eigenschaften dadurch erhalten zu haben, dass das wässrige Extract mit dem stärksten Alkohol ausgezogen, dieser abdestillirt, der Rückstand in Wasser aufgenommen, und dann mit stark verdünnter Salzsäure versetzt wurde, wodurch man einen sehr reichlichen gelben Niederschlag erhielt, welcher mit Wasser gewaschen, getrocknet, in Alkohol gelöst, und in dieser Lösung durch Thierkohle entfärbt wurde, worauf bei der freiwilligen Abdunstung das Digitalin sich als eine körnige, glänzende, krystallinische, wenig gefärbte Masse absetzte. Radig (Pharm. Centr.-Bl. 1835. 209.) fand mehrere eigenthümliche Bestandtheile des Fingerhutes, nämlich: Pikrin (Royer's Digitalin), Digitalin (nach Lancelot) und Skaptin (kratzenden Extractivstoff). Trommsdorff d. J. stellte eine in Wasser, Weingeist und Aether lösliche, gelbe, durchscheinende, bittere Masse dar, und bezeichnete dieselbe mit dem Namen Digitalin.

L. A. Buchner jun. (Repert. 1845. XXXVIII. 169.) folgert zunächst aus den Eigenschaften, welche die aus den Pflanzen dargestellten wirksamen Bestandtheile im reinen Zustande besitzen, dass sie nicht in dieser Form in den Pflanzen vorkommen, sondern mit andern Stoffen verbunden. Häufig sind nämlich jene wirksamen Bestandtheile, wenn sie auch weder Basen noch Säuren sind, harzartige, in Wasser schwer oder unlösliche Körper, die sich aber in den Pflanzen als in Wasser lösliche Verbindungen befinden müssen. In dem aus den frischen Pflanzen ausgepressten wässrigen Safte, wie in dem wässrigen Auszuge der getrockneten Pflanzen sind die wirksamen Bestandtheile derselben enthalten, die, wenngleich indifferent, doch durch ihre Verbindung mit Basen in Wasser löslich sind, als unlösliche Körper aber ausgeschieden werden, wenn man eine Mineralsäure zumischt, wodurch der mit den Basen verbunden gewe-

Digitized by Google

sene wirksame Bestandtheil, gleichsam als eine schwächere organische Säure, abgeschieden wird. Vermischt man die wässrigen, durch Aufkochen zuvor vom Eiweisse befreiten Pflanzenauszüge mit einer hinreichenden Menge Salzsäure oder Schwefelsäure, so entstehen Niederschläge, welche grösstentheils aus den wirksamen Bestandtheilen bestehen und woraus diese durch weiteres Verfahren im reinen Zustande dargestellt werden können. Man benutzt hierzu entweder ihre Auflöslichkeit in Essigsäure, und ihre Fällbarkeit aus dieser Auflösung durch Wasser, oder ihre Eigenschaft, aus der alkoholischen Lösung durch eine weingeistige und ammoniakalisirte Bleizuckerlösung nicht gefällt zu werden, während die farbigen Bestandtheile mit dem Bleioxyde zu Boden fallen.

Durch obiges Verfahren hat Buchner den wirksamen Bestandtheil der Digitalis als eine harzartige Säure erhalten, von einem höchst intensiven, widerlich bittern Geschmacke, in Wasser kaum, in Aether schwer, in Alkohol leicht löslich; aus der Auflösung in Essigsäure wird sie durch Wasser, aus der in alkalischen Flüssigkeiten durch Mineralsäure gefällt. Bleibt das Digitalin längere Zeit hindurch in überschüssigem Alkali aufgelöst, so verändert es sich und verliert seinen bittern Geschmack, welche Veränderung noch schneller beim Erwärmen eintritt. Das frisch gefällte Digitalin ist weich und zähe wie Terpenthin, so dass es in Wasser geknetet werden muss, um es von der sauren Flüssigkeit zu befreien; bei + 80° R. giebt es das gebundene Wasser ab, und wird fest und spröde; bei stärkerer Hitze wird es wie ein stickstofffreier Körper zersetzt.

Homolle (ebend. 76 und Pharm. Centr.-Bl. 1845.) hat dann alle früheren Untersuchungen über den Fingerhut zusammengefasst, und folgendes Verfahren zur Darstellung des Digitalins angegeben: Der kalt bereitete wässrige Auszug wurde mit basisch essigsaurem Bleioxyde gefällt, die abfiltrirte klare Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron und dann noch mit oxalsaurem Ammoniak versetzt, um das überschüssige Bleioxyd und die letzten Antheile von Kalk zu fällen, endlich auch durch phosphorsaures Ammoniak-Natron die Magnesia ausgeschieden. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit schlug dann Gerbestoff den grössten Theil des Bitterstoffs nieder. Dieser letztere Niederschlag wurde gewaschen, abgepresst und mit ⅕ seines Gewichts fein präparirtem Bleioxyd vermengt, die Masse bei gelinder Wärme ausgetrocknet, zerrieben und mit starkem Weingeiste erschöpft. Durch Abdampfen des geistigen Auszuges wurde eine gelblich körnige Masse erhalten, die noch Spuren von ätherischem Oele, Salze und Extractivstoff enthielt. Wasser löste die Salze, ohne merklich auf den Bitterstoff zu wirken. Das Uebrige wurde in kochendem Weingeiste gelöst, mit gereinigter Thierkohle digerirt und filtrirt. Beim langsamen Abdunsten der wasserklaren Flüssigkeit schied sich der Bitterstoff an den Seitenwänden der Schale in glänzenden, leichten, halbdurchsichtigen Lagen, und am Boden in weisslichen, körnig zusammengehäuften Flocken aus. Diese Masse wurde in kochendem Aether aufgenommen, und die Lösung freiwillig abgedunstet, wodurch eine weisse krystallinische Masse erhalten wurde, welche aus dem Bitterstoffe, Spuren einer grünen ölig-harzigen Materie, einem Riechstoffe, und einem weissen, in Nadeln krystallisirten, geruchlosen Körper bestand, der herbe und etwas scharf schmeckte, sich in Wasser und Weingeist nicht löste, etwas über 120° R. schmolz, und beim Erkalten zu einer gelblichen, strahlig krystallinischen Masse gestand.

Der Bitterstoff, das Digitalin, ist weiss, geruchlos, schwer krystallisirbar, und zeigt sich meistens in Form von porösen, warzigen Massen oder kleinen Schuppen. Es löst sich in 2000 Th. kalten und in 1000 Th. kochenden Wassers; in Weingeist ist es leicht, in Aether schwerer löslich. Es hat einen sehr stark bittern Geschmack. In der Hitze giebt es saure Dämpfe aus, enthält also keinen Stickstoff. Es reagirt auch nicht alkalisch, sondern ist neutral.

Digitized by Google

C. Henry (Buchn. Repert. 1845. XXXIX. 236.) hat das von Homolle angegebene Verfahren vereinfacht. Die zerkleinerten Blätter werden mit Alkohol ausgezogen, die Auszüge zum Extract abgedunstet, das Extract mit einer Mischung von 1 Th. Essigsäure und 32 Th. Wasser bei 32 — 40° R. behandelt, die Solution mit Thierkohle geschüttelt, hierauf mit Ammoniak neutralisirt, mit Galläpfelaufguss niedergeschlagen, der Niederschlag mit Bleioxyd behandelt, und mit Weingeist digerirt. Die geistige Solution liefert nach der Entfärbung mit Thierkohle und nach dem Abdunsten einen Rückstand, der an Aether einige fremdartige Substanzen abgiebt, das reine Digitalin aber zurücklässt. 2 Pfund trockne Blätter gaben 150 bis 160 Gran Digitalin.

Morin (Buchn. Repert. XXXVIII. 275.) hat ausser dem nach Homolle's Methode dargestellten Digitalin noch 2 Säuren gefunden, eine fixe, Digitalinsäure, und eine flüchtige, Antirrhinsäure.

Zur Darstellung der Digitalinsäure wird der mit heissem Wasser bereitete Auszug im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, dann eine grosse Menge Weingeist von 92 Proc. zugesetzt, digerirt, abfiltrirt und destillirt, worauf man das rückständige Extract mit Aether übergiesst und allmählig bis zum Kochen erwärmt. Zu der Aetherlösung von gelblichgrüner Farbe setzt man allmählig Baryt, damit nicht zu starke Erhitzung eintrete, bis die letzten Barytstückchen unverändert bleiben. Der Aether, der fast nur noch das Digitalin in Auflösung hält, wird abfiltrirt, das rückständige gelbe Pulver mit Aether abgewaschen, bis dieser nicht mehr bitter schmeckt, und dann noch mit Alkohol von 92 Proc., bis auch dieser ungefärbt abfliesst. Der Rückstand wird mit Wasser und Schwefelsäure beinahe zersetzt, und die röthlich gefärbte, stark saure Flüssigkeit abfiltrirt und bei gelinder Wärme abdestillirt. Beim Erkalten des Rückstandes setzt sich eine geringe Menge einer braunen Substanz ab, von welcher man die Flüssigkeit abgiesst, diese mit einer hinreichenden Menge Alkohols von 92 Proc. vermischt, wodurch zugleich der unzersetzt gebliebene digitalinsaure Baryt ausgeschieden wird, und unter der Luftpumpe abgedunstet, bis sich ziemlich viele Krystalle absetzen. Es ist nöthig, die Einwirkung der Luft möglichst zu vermeiden, weil durch dieselbe die Digitalinsäure in eine braune Substanz umgewandelt wird, was selbst unter der Luftpumpe nicht völlig vermieden werden kann. Die auf einem Filtrum gesammelten Krystalle werden zwischen Löschpapier abgepresst.

Die Digitalinsäure ist vollkommen weiss, wird aber durch Einfluss des Lichts, der Luft und der Wärme leicht in eine braune Substanz umgewandelt, was in der Auflösung und besonders durch Alkalien noch leichter erfolgt. Sie ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, weniger in Aether, und krystallisirt beim Abdampfen einer alkoholischen Lösung in weissen Nadeln. Sie röthet Lackmus, hat einen nicht unangenehmen sauren Geschmack, treibt die Kohlensäure aus und verbindet sich mit den Basen zu eigenthümlichen Salzen, von denen die löslichen sich an der Luft leicht gelb färben. Sie besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch, der beim Erwärmen stärker wird, und stösst in der Hitze stark zum Husten reizende Dämpfe aus, wird schwarz und brennt mit einer weissen Flamme. Bei der trocknen Destillation giebt sie kein Ammoniak.

Um die flüchtige Säure zu gewinnen, destillirt man Digitalisblätter so lange mit einer ziemlichen Menge Wasser, als das Uebergehende noch Geruch hat und Lackmuspapier röthet. Das Destillat wird mit ätzender Baryterde gesättigt, im Wasserbade abgedampft, der pulverige Rückstand mit einem gleichen Volumen Oxalsäure gemischt, und im Wasserbade vorsichtig destillirt. Schwefelsäure statt der Oxalsäure bringt leicht Zersetzung hervor. Das Destillat wird über Chlorcalcium im Wasserbade destillirt. Auf der überdestillirten concentrirten wässri-

Digitized by Google

gen Lösung der Säure schwimmt ein Theil derselben in Form von öligen Tropfen. Die Ausbeute ist sehr gering.

Die Antirrhinsäure ist ein farbloser, flüchtiger, öliger Körper. Sie ist in Wasser und Weingeist löslich, röthet Lackmus, hat einen der Digitalis entsprechenden Geruch und unangenehmen Geschmack. Sie hat grosse Aehnlichkeit mit der Baldriansäure. Sie findet sich in mehreren Arten der Antirrhineen.

RIBEAUVILLE (Pharm. Centr.-Bl. 1846. 140.) hat gleichfalls nach der Methode von HOMOLLE Digitalin mit den angegebenen Eigenschaften gewonnen, dann aber noch aus dem mit basisch essigsaurem Bleioxyde erhaltenen Niederschlage durch Auskochen mit kohlensaurem Natron eine Fettsäure von öliger Consistenz dargestellt, die er Digitoleïnsäure nennt.

Auch aus *Digitalis parviflora* hat KOSMANN (ebend. 144.) ein krystallinisches Pulver dargestellt, welches mit dem von HOMOLLE erhaltenen Digitalin identisch zu sein schien.

Die Digitalis wird im wässrigen Auszuge, in der geistigen und ätherisch-geistigen Tinctur, im Extracte, und zweckmässig auch in Pulverform verordnet, da sie nicht die Hälfte Pflanzenfaser enthält.

Folia Farfarae. *Huflattigblätter.*

(Tussilago Farfara L. Compositae-Tussilagineae.)

Nieren-herzförmige rundliche, eckige, buchtig-gezähnte, unterhalb weiss-filzige Blätter, von etwas zusammenziehendem bittern Geschmacke. Eine ausdauernde, in Deutschland an Wegen und auf Feldern häufige Pflanze. Die Blätter sind im Monat Mai einzusammeln.

Tussilago Farfara LINN. *Gemeiner Huflattig.*

Abbild. PLENCK 629. HAYNE II. 16. Pl. med. 237. G. u. v. SCHL. 25.

Syst. sexual. Cl. XIX. Ord. 2. Syngenesia superflua.

Ord. natural. Synanthereae. Trib. Corymbiferae Juss.

Diese Pflanze findet sich fast durch ganz Europa, meist auf lehmhaltigem und thonigem Boden, auf Kalk- und Mergelgrund.

Aus einer senkrechten, cylindrischen, etwas ästigen und faserigen Wurzel, welche unter rechten Winkeln schuppige Ausläufer aussendet, und dadurch kriechend wird, erheben sich im ersten Frühjahre mehrere einfache, runde, weissfilzige Stengel, die mit länglich-lanzettlichen, aussen kahlen, innen am Grunde und am Rande spinnewebenartig-filzigen Schuppen mehr oder weniger dicht besetzt sind, und an der Spitze ein cylindrisches, an der Basis von einigen Stengelschuppen umgebenes Blüthenköpfchen tragen. Die Blüthenhülle besteht aus vielen linienförmig-stumpfen, in einer Reihe stehenden, grünen oder etwas purpurfarbenen Blättchen, welche mit lockerm Filze und schwarzen keulenförmigen Drüsen, an der Spitze mit einem Büschel kleiner Haare besetzt sind. Auf dem ziemlich flachen, nackten, mit Grübchen besetzten Blüthenboden sitzen die goldgelben Blümchen, von denen die des Strahls lange schmale Zungenblüthchen und weiblich, die der Scheibe röhrig-trichterförmige Zwitterblüthchen (und in geringer Anzahl vorhanden) sind. Nach dem Blühen hängt das Blüthenköpfchen, der Stengel verlängert sich, und bei der Fruchtreife erhebt sich das Blüthenköpfchen wieder. Die Frucht ist eine gelblichbraune, fast cylindrische, schwach gereifte Akene, mit haariger, etwas nach einer Seite gebogener Samenkrone. Nach dem Blühen kommen die wurzelständigen, gestielten, herzförmigen,

Digitized by Google

spitz-eckigen, buchtig-ungleich spitz-gezähnten, dicklichen, oben glatten, in der Jugend mit leicht abreibbarem Filze bedeckten, unten, besonders in der Jugend, dicht weissfilzigen Blätter hervor, auf filzigen, runden, an der Basis etwas scheidigen Blattstielen von verschiedener Länge stehend.

Diese Blätter werden im Anfange des Sommers gesammelt, sind fast geruchlos und von einem schwach zusammenziehenden, etwas schleimig bitterlichen Geschmacke.

Bisweilen werden sie mit den jungen Blättern des grossblättrigen Huflattigs (*Tussilago Petasites* Linn. Hayne II. 17. 18. Pl. med. 238.) verwechselt; diese sind aber auf der Oberfläche dunkelgrün, unten mit feinen Härchen besetzt, auch nicht ganz so weiss und herzförmig-rund, am Rande ungleich gezähnt, am Blattstiele mehr als herzförmig eingestielt und viel grösser.

Das gelind bitterlich schmeckende Infusum des Huflattigs wird von schwefelsaurem Eisen etwas dunkel gefärbt.

Der Huflattig wird im Aufgusse oder als Thee gegen chronische, mit Husten verbundene Lungenentzündungen (daher der Name *Tussilago*) verordnet, geht auch in die officinellen Brustspecies ein.

Folia Hyoscyami. *Bilsenkrautblätter.*

(Hyoscyamus niger L. Solaneae.)

Buchtige, zottige, bleichgrünliche Blätter, von widerlichem, betäubendem Geruche. Eine zweijährige, an Wegen und auf unbebauten Orten in Deutschland häufige Pflanze. Die Blätter müssen, wenn die Pflanze blüht, gesammelt und nicht über ein Jahr, aber vorsichtig aufbewahrt werden.

Hyoscyamus niger Linn. *Schwarzes Bilsenkraut.*

Abbild. Plenck 97. Hayne I. 28. Pl. med. 492.

Syst. sexual. Cl. V. Ord. 1. Pentandria Monogynia.

Ord. natural. Solaneae.

Das blasse, ins Dunkelgelbe fallende Grün der Blätter, die traurige, düstere Farbe der Blumen, der ekelhaft widrige Geruch aller Theile erregen beim ersten Anblicke den Verdacht giftiger Eigenschaften bei dieser Pflanze, die durch ganz Deutschland und in allen übrigen Ländern Europa's in Dörfern, an Zäunen, Wegen, auf Schutthaufen und an andern ungebauten Orten wächst.

Die Wurzel ist fingersdick, lang, runzlig, wenig ästig, auswendig braun, inwendig weiss, und bringt einen aufrechten, ästigen, zottigen, etwas klebrigen, 2—3 Fuss hohen Stengel hervor. Die zottigen, mit klebrigen Haaren bedeckten, weichen Blätter stehen abwechselnd, sind stiellos, eiförmig-länglich, fiederspaltig-buchtig, die untern gestielt, am Blattstiele herablaufend, höher am Stengel sitzend, halbumfassend. Die Blüthen einzeln, kurzgestielt in den Winkeln der obern einander sehr genäherten Blätter, eine an der Spitze einwärts gekrümmte, nach dem Verblühen gerade, einseitige Aehre bildend. Der krugförmige Kelch sehr zottig, netzaderig, die Zähne eirund, mit einem kurzen Stachelspitzchen. Blumenkrone einblättrig trichterförmig, mit etwas schief fünflappigem, nicht ganz gleichmässigem Saume, schmuzig gelb, mit feinen, netzförmigen, schwärzlichen Adern, im Schlunde dunkel purpurfarbig. Die mit dem bleibenden Kelche umgebene, am Grunde bauchige, nach oben verengerte Kapsel ist zweifächrig, vielsamig, und springt durch ein sich rundum lösendes Deckelchen auf (*Capsula circumscissa*).

Digitized by Google

Die Blüthezeit ist Mai bis August.

Der Geschmack der Blätter ist weichlich, fade und ekelkaft, getrocknet etwas bitterlich; der Geruch äusserst widerlich und betäubend. Man verwechselt sie mit den Blättern des weissen Bilsenkrautes (*Hyoscyamus albus* L.), welches nicht so häufig ist als das schwarze. Die Blätter sind kleiner, stumpfer, wolliger und gestielt. Nach Hornung soll auch *H. agrestis* Kitaib. gesammelt werden, eine Species, die sich von *H. niger* durch die jährige Wurzel, niedrigern, einfachern Stengel und weniger behaarte, nicht so tief, nie buchtig eingeschnittene Blätter unterscheidet.

Ehedem war auch die Wurzel im Gebrauche; jetzt zwar nicht mehr, aber die Samen des Bilsenkrautes werden bisweilen zu Räucherungen gegen Zahnweh angewandt, wobei jedoch Vorsicht nöthig ist, indem leicht Betäubung dabei entstehen kann. Diese Samen sind klein, rundlich, fast nierenförmig, etwas zusammengedrückt, runzlich, von aschgrauer Farbe, einem unangenehmen betäubenden Geruche und bitterlichem Geschmacke. Spec. Gew. = 0,913.

Brandes (Trommsd. N. J. V. 1. S. 35) unterwarf die Samen des Bilsenkrautes einer Untersuchung, und glaubte in Folge derselben das Dasein einer die Wirksamkeit des Bilsenkrautes bedingenden Pflanzenbase, von ihm mit dem Namen Hyoscyamin bezeichnet, annehmen zu dürfen, ob es gleich nicht gelang, dasselbe abgesondert darzustellen. Als Bestandtheil in 1000 Th. Samen gab er an: fettes, in Alkohol leicht lösliches Oel 196,0; fettes, in Alkohol schwer lösliches Oel 160; besondere stearin- oder vielmehr fettwachsartige Substanz 9,5; Wachs 14,0; Halbharz 30,0; thierisch-vegetabilische Materie (Phyteumakolla) 34,0; Eiweiss 8,0; verhärtetes Eiweiss 37,5; äpfelsaures Hyoscyamin mit Antheilen von äpfels. Kalk, Talkerde, Kali- und Ammoniaksalz 63,0; schwefels., äpfels. und salzs. Kali 4,0; äpfels. Kalk 4,0; äpfels. Talkerde 2,0; phosphors. Kalk und Talk 24,0; Gummi 12,0; Traganthstoff 24,0; Stärkemehl 15,0; Schleimzucker eine Spur; Faser 260,0; Wasser 240,0. S. = 1025. Die Asche enthielt: kohlens., phosphors., salzs. und schwefels. Kali; viel phosphors. Kalk und Kieselerde, schwefels. Kalk, Eisenoxyd, Manganoxyd, Kupferoxyd eine geringe Spur. Auch Peschier (ebend. S. 92) wollte gleichzeitig mit Brandes ein Alkaloid, zugleich eine eigenthümliche Säure und ein aromatisches, nach Kanthariden riechendes Princip erhalten haben.

Dass aber eine wirkliche Pflanzenbase im Bilsenkraute enthalten sei, hat erst Geiger (Annal. d. Pharm. 1833. VII. S. 270) nachgewiesen. Zur Darstellung werden am besten die Bilsensamen benutzt, welche man einer ähnlichen Bearbeitung, wie bei Belladonna die Wurzeln, unterwirft. Jedoch ist die Bereitung etwas schwierig, wegen der leichten Löslichkeit des Hyoscyamins in Wasser, oder vielmehr wegen seiner schnellen Veränderlichkeit in Berührung mit Wasser und freien Alkalien, wodurch es in jedem Verhältnisse in Wasser löslich und auch weiter zerlegt wird. — Man zieht die Samen mit Weingeist, mit oder ohne Säurezusatz, auch mit Wasser heiss aus, dampft die Auszüge in gelinder Wärme ab, reinigt sie durch wiederholtes Behandeln mit Kalk, Schwefelsäure und Filtriren, versetzt die ziemlich entfärbten und durch Abdampfen eingeengten Auszüge mit überschüssigem kohlens. Natron in gepulvertem Zustande, befreit den Niederschlag so schnell als möglich durch Pressen und Behandeln mit absolutem Alkohol vom Alkali, behandelt gleichzeitig die Mutterlauge mit Aether, vereinigt die äther- und weingeisthaltigen Flüssigkeiten, versetzt sie wieder mit Kalk, filtrirt, behandelt das Filtrat mit Blutlaugenkohle, zieht den Aether und Weingeist grösstentheils ab und dampft zuletzt unter Zusatz von wenig Wasser in sehr gelinder Wärme ab. Ist das Hyoscyamin noch nicht farblos, so muss

Digitized by Google

es nochmals an Säure gebunden und wie angeführt behandelt werden. Die Ausbeute ist oft sehr gering.

Das Hyoscyamin krystallisirt in sternförmig vereinigten seidenglänzenden Nadeln; öfters erhält man es aber nur als eine farblose, durchscheinende, zähe und klebende Masse. Im reinen und trocknen Zustande ist es geruchlos, unrein und gefärbt entwickelt es einen höchst widrigen, tabaksähnlichen Geruch. Sein Geschmack ist scharf und tabaksähnlich. An der Luft hält es sich unverändert und schmilzt in gelinder Wärme. Bei etwas grösserer Hitze kann es unverändert überdestillirt werden, bei einer zu starken Hitze zersetzt es sich jedoch mit einer solchen Leichtigkeit, dass man sich der Sublimation nicht als Reinigungsmethode bedienen kann. Beim Kochen mit Wasser in einem Destillationsapparate geht eine sehr unbedeutende Menge von Hyoscyamin mit dem Wasser über. In völlig wasserfreiem Zustande reagirt es nicht, seine wässrige Lösung aber stark alkalisch. Von Wasser wird es ziemlich leicht aufgelöst; das unreine mischt sich damit in allen Verhältnissen. Auch löst es sich in Alkohol und Aether. Seine Auflösungen in Wasser zersetzen sich an der Luft. Mit Aetzkali gemischt färbt es sich braun, es wird Ammoniak frei und eine harzartige Substanz gebildet. Starke Säuren wirken weniger zersetzend ein. Galläpfelaufguss fällt es in weissen, käsigen Flocken. Mit den Säuren bildet es völlig neutrale Salze, deren Lösung im luftleeren Raume abgedunstet werden muss. Einige derselben werden krystallisirt erhalten und sind luftbeständig, wie das schwefelsaure Salz. Sie sind geruchlos, besitzen aber den Geschmack des Hyoscyamins und lösen sich leicht in Alkohol und Wasser. Das Hyoscyamin und seine Salze wirken sehr giftig. Sie erweitern die Pupille, jedoch nicht so stark wie Atropin.

Die Blätter des Bilsenkrauts enthalten gleichfalls Hyoscyamin, an eine Pflanzensäure, wahrscheinlich Aepfelsäure, gebunden. Die leichte Zersetzbarkeit des Hyoscyamins in feuchter Luft ist die Ursache, dass die Blätter bei längerer Aufbewahrung bedeutend an Wirksamkeit einbüssen und daher jährlich frisch gesammelt werden müssen. Ausserdem enthalten die Blätter einen in Wasser und Weingeist und einen andern nur in Wasser löslichen Extractivstoff, sowie Salze von Kali, Kalkerde und Magnesia mit Aepfelsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Das Bilsenkraut wird vorzüglich zur Bereitung des Extracts, aber auch äusserlich zu erweichenden Umschlägen gebraucht. Die Samen geben kalt ausgepresst ein unschädliches fettes Oel, von dem man nach Joss beim nochmaligen Auspressen der mit Wasser angestossenen Kuchen eine noch grössere Quantität als das erste Mal erhält.

Folia Juglandis. *Wallnussblätter.*

(Juglans regia L. Terebinthaceae.)

Ungleich gefiederte Blätter, mit ungefähr neun länglich-lanzettförmigen, glatten, sägeförmig-gezähnelten Blättchen, von starkem Geruche. Sie werden im Monat Juni von dem bei uns angebauten Baume gesammelt.

Juglans regia Linn. *Gemeiner Wallnussbaum.*

Abbild. Plenck 672. Hayne XIII. 47. Pl. med. 96. G. u. v. Schl. 98.

Syst. sexual. Cl. XXI. Ord. 8. Monoecia Polyandria.

Ord. natural. Terebinthaceae.

Digitized by Google

Der Wallnussbaum kommt aus Persien her, wo er noch wild in der Mitte der Wälder angetroffen wird. Ob er nun gleich in Europa beinahe einheimisch geworden ist und eine gewöhnliche Kälte ziemlich gut aushält, so gewöhnt er sich doch nicht so ganz an unser Klima, dass er einer sehr strengen Winterkälte widerstehen könnte. Er wird daher nur besonders häufig im südlichen Europa, sowie auch in Deutschland und an andern Orten angebaut. Seine weitauslaufenden Wurzeln, sein Schatten und seine abfallenden Blätter sind aber den um ihn stehenden Vegetabilien nachtheilig. Er ist einer unserer schönsten Bäume, trägt eine ausgebreitete dichte Krone, wird ziemlich stark, 50—60 Fuss hoch, aber nicht leicht über 80 Jahre alt.

Die Rinde ist an jungen Bäumen glatt und glänzendbraun, an älteren dick, aschfarbig, rauh und aufgesprungen. Das Holz ist hart. Die grossen, gestielten, schön grünen, abwechselnden Blätter sind ungepaart-gefiedert und bestehen aus 5, 7—9 oval-lanzettförmigen, entgegengesetzten, fast aufsitzenden Blättchen; sie haben, besonders gerieben, einen angenehmen Geruch und gewürzhaft zusammenziehenden Geschmack. Die männlichen Blüthen bilden an dem ältern Holze lange, runde, herabhängende Kätzchen von braungrüner Farbe; die weiblichen Blüthen, zu zwei oder drei am Ende der jungen Triebe, jede mit einigen runden, pfriemenförmigen Blättchen umgeben. Die Frucht, eine Nuss oder trockne Steinfrucht, ist eiförmig kugelig. Die äussere Schale der Frucht ist glatt, fest, dick, fleischig, lebhaft grün und mit einer Längsfurche versehen. Unter dieser Schale befindet sich eine zweiklappige, netzförmig gefurchte, knöcherne, röthlichgelbe Nuss, welche nach den Abarten des Baumes in ihrer Grösse und Härte verschieden ist. Der Kern ist unregelmässig wellenförmig gestaltet, in vier Lappen getheilt, ölig und sehr wohlschmeckend.

Der Nussbaum blüht im April und Mai; die Früchte reifen im September und October.

Die officinellen Wallnussblätter lassen sich gut trocknen, so dass sie ihre grüne Farbe behalten, und auch im getrockneten Zustande gerieben den angenehmen Geruch entwickeln. Der Aufguss ist bräunlich, von gewürzhaftem, wenig bitterlichem, dagegen mehr zusammenziehendem Geschmacke; mit vielem Wasser verdünnt, wird er durch Eisenauflösung grün gefärbt, concentrirt stark gefällt.

Früher wurde aus den unreifen Früchten ein Extract bereitet, auch die grüne frische Schale der Früchte, *Cortex Nucis Juglandis*, getrocknet. Sie sind sehr reich an Gerbesäure, die aber durch den Sauerstoff der Luft sehr bald verändert wird. Untersucht sind dieselben worden von Braconnot (Trommsd. J. XX. 2. und Wackenroder (Geiger's Magazin. Mai 1827. 176.). Die unreifen Früchte enthalten nach Bernays (Buchn. Repert. 1845. XXXVIII. 257.) etwas Ammoniak; Gerbestoff, und zwar eisenbläuender, findet sich nur in der innern Haut, welche den Kern einschliesst. Die reifen Früchte enthalten 50 Proc. fettes Oel, welches früher gleichfalls officinell war. Dasselbe ist blassgelb, geruchlos, und von mildem, angenehmem Geschmacke. Spec. Gew. bei + 12° C. = 9,6° R. 0,9283. Es gehört zu den austrocknenden Oelen, und trocknet noch schneller als Leinöl. Bei — 16° C. = 12,8° R. fängt es an sich zu verdicken, und wird bei einer Kälte von — 27° C. = 21,6° R. zu einer festen, weissen Masse.

Folia Melissae seu Melissae citratae. *Melisse. Citronenmelisse.*

(Melissa officinalis L. Labiatae.)

Fast herzförmige, oder eiförmige und elliptische, gekerbt-sägeförmige, mehr oder weniger mit kurzen Borsten besetzte Blätter, von ge-

Digitized by Google

würzhaftem Geschmacke und Geruche. Eine ausdauernde Pflanze, die im südlichen Deutschland wild wächst, und bei uns in Gärten angebaut wird. Die Blätter müssen gesammelt werden, wenn die Pflanze blüht. Von der nach Citronen riechenden Varietät der Nepeta Cataria L. *unterscheidet sie sich durch die unterhalb behaarten oder weiss-filzigen Blätter.*

Melissa officinalis Linn. *Citronenmelisse.*
Abbild. Plenck 500. Hayne VI. 32. Pl. med. 480.
Syst. sexual. Cl. XIV. Ord. 1. Didynamia Gymnospermia.
Ord. natural. Labiatae.

Diese Pflanze wächst in den südlichen Ländern Europa's, vorzüglich auf den italienischen Alpen und in der Schweiz, ferner in Frankreich, auch in Deutschland, in Oesterreich, Schlesien u. s. w. Bei uns wird sie in Gärten gezogen, lässt sich aber auch auf Feldern anbauen. Dieses muss auf mergelartigem und steinigem, beschattetem und feuchtem Boden geschehen, denn wenn sie gleich auf gut gedüngtem Gartenboden freudig zu wachsen scheint und zahlreichere, breitere Blätter bekommt, so verliert sie doch sehr an Geruch und Wirksamkeit.

Die runden, schiefen Wurzeln sind hart, dünn und zaserig, die Stengel aufrecht, viereckig, etwas haarig, sehr ästig und 2—3 Fuss hoch. Die Zweige sind kurz und kommen aus den Blattwinkeln. Die gegenüberstehenden Blätter sind eirund, etwas spitz, sägeartig; die untern langgestielt, am Grunde fast herzförmig, oben entfernt haarig, unten kahl; die obern kurzgestielt mit fast keilförmiger Basis, oben fast weichhaarig, unten an den Adern haarig. Die Blumen in den Blattwinkeln in ästigen, 6—8blumigen Büscheln, die durch die gegenüberstehenden Blätter das Ansehen eines Quirls erhalten. Kelch röhrig, gestreift, zweilippig; die Oberlippe zurückgekrümmt, 3zähnig; Unterlippe 2zähnig, mit langen spitzen Zähnen. Blumenkrone weiss, selten blass röthlich, einblättrig und rachenförmig; der Schlund etwas aufspringend mit zweispaltiger gewölbter Oberlippe und flacher, abstehender, 3lappiger Unterlippe. Im Grunde des vergrösserten Kelches 4 trockne, auf der äussern Seite gewölbte Nüsschen (sogenannte nackte Samen).

Die Melisse blüht im Juli und August. Sie kann 2, auch 3mal jährlich geschnitten werden. Dieses geschieht vor der Blüthe bei trockner Witterung. Der aromatische, sehr angenehme Geruch des Krautes, welcher vor der Blüthe viel stärker als zu jeder andern Zeit ist, hat viel Aehnlichkeit mit dem der Citrone. Beim Trocknen des Krautes vermindert sich der Geruch beträchtlich. Der Geschmack ist balsamisch und etwas scharf.

Bei der Destillation mit Wasser giebt die Melisse eine sehr geringe Menge ätherisches Oel. Der wässrige Aufguss ist dem Theeaufgusse ähnlich, hat den Geruch der Melisse und einen gelind bitterlichen, herben Geschmack. Die hellbraune Farbe des verdünnten Aufgusses wird durch die Eisenauflösungen ins Dunkelolivengrüne verändert. Die geistige Tinctur ist von dem vielen grünen Harze der Blätter dunkelgrün, hat den Geruch der Melisse und einen scharfen, balsamischen Geschmack.

Die fixen extractiven Bestandtheile der Melisse bestehen demnach in eisengrünendem Gerbestoffe, bitterm Extractivstoffe, Gummi und Harz.

Die Melisse wird sowohl im Thee oder Aufgusse als im destillirten Wasser verordnet.

Eine Verwechselung mit *Nepeta Cataria* ist an den oben angegebenen Kennzeichen leicht zu erkennen.

Digitized by Google

Folia Menthae crispae. *Krausemünze.*

(Mentha crispa L. Labiatae.)

Kurz gestielte, herzförmige und eiförmige, blasig-runzliche, mit ein wenig vorstehenden Zähnen gezähnte Blätter, von gewürzhaftem Geschmacke, und durch eigenthümlichen Geruch zu erkennen. Die Pflanze wird in den Gärten Deutschlands häufig angebaut. Die Blätter sind einzusammeln, wenn die Pflanze blüht.

Die Arten der Gattung ***Mentha***, die im Geruche etwas sehr Uebereinstimmendes haben, sind (wie überhaupt die Labiaten) sehr vielfachen Abänderungen durch Boden und Cultur unterworfen, die sich theils in der Blüthe, theils und ganz besonders in den Blättern aussprechen. In der Blume sind die Staubgefässe bald sehr bedeutend entwickelt, so dass sie über die Blumenkrone weit hervorragen (*Stamina exserta*), bald aber auf Kosten der Pistille zurückgeblieben und in der Krone versteckt. Die Abänderung, die uns hier interessirt und die der ganzen Pflanze ein anderes Ansehen gibt, so dass sie die Ausmittelung der eigentlichen Stammart oft sehr erschwert, ist die Crispation, das Krauswerden der Blätter. Schon Linné erklärte das Krauswerden der Blätter für eine Monstrosität; ihm folgen Dierbach (Geiger's Magazin. 1830. XXIX. S. 144) und Hayne (Arznei-Gew. XI.). Durch das Krauswerden der Blätter vergrössert sich die Fläche derselben, in welcher das ätherische Oel enthalten ist, und damit vermehrt sich auch der Geruch, der übrigens bei den einzelnen Arten nicht sehr beständig zu sein scheint, da in den zahllosen Varietäten einer Art die verschiedensten Nuancen des Menthageruchs vorkommen. Der Standort hat nicht geringen Antheil, indem auf Höhen und trocknen Gegenden das flüchtige Oel sich mehr ausbildet, in nassen und niedrigen Gegenden aber der Extractivstoff. Schon die alten Botaniker machten darauf aufmerksam, dass das öftere Umpflanzen nicht zu versäumen sei, weil sonst die Krausemünze der *Mentha aquatica* ähnlicher werde. So sehen wir denn auch (Dierbach in Brandes' Archiv 1830. XXXII. S. 195) verschiedene Arten genannt als diejenigen, von denen die *Folia Menthae crispae* gesammelt werden sollen, und oft ist, wie bei allen seit langer Zeit cultivirten Gewächsen, das ursprüngliche Vaterland und der Stamm gar nicht mit Besimmtheit auszumitteln.

Mentha crispa L. *Krausemünze.*

Abbild. Hayne XI. 38. Pl. med. 163. G. u. v. Schl. 108.

Syst. sexual. Cl. XIV. Ord. 1. Didynamia Gymnospermia.

Ord. natural. Labiatae.

Die ächte Krausemünze ist wahrscheinlich eine durch Cultur entstandene Monstrosität, deren Mutterpflanze sich nicht mit Bestimmheit ausmitteln lässt. Sie wird häufig im nördlichen und westlichen Europa cultivirt. Die perennirende kriechende, gegliederte Wurzel treibt einen 1½—2 Fuss hohen, geraden, aufrechten, vierkantigen, besonders nach oben ästigen, durch abstehend-zurückgebogene Haare, besonders an den Kanten und unter den Gelenken, behaarten Stengel. Die Aeste gegenüberstehend, offenstehend, kürzer als der Stengel. Die gegenüberstehenden, fast sitzenden, rundlich-eiförmigen, langgesägten, gewellt-krausen, runzligen Blätter sind ebenfalls mit gegliederten Haaren auf beiden Seiten besetzt, auf der untern Fläche noch mit gelben Harzpunkten übersäet. Die lilafarbigen Blumen stehen in vielblumigen (20—30blumigen) Scheinquirlen, jeder von zwei schmalen, spitzen, gewimperten Deckblättchen unterstützt.

Digitized by Google

Diese Scheinquirle bilden an den Enden der Zweige unterbrochene rundliche Köpfchen. Der Kelch röhrig, fünfzähnig; die Blumenkrone einblättrig, röhrig, vierlappig. Im Grunde des Kelchs vier sehr kleine Nüsschen.

Dieser Pflanze steht sehr nahe

Mentha crispata SCHRADERI.

Abbild. HAYNE XI. 35 Pl. med. 464. G. u. v. SCHL. 409.

Kommt in Deutschland am Harze und in Hessen nicht häufig vor, wird aber in Gärten sehr häufig cultivirt. Sie ist eine perennirende Pflanze, die eigentlich wohl nur als Varietät von *M. viridis* L. (HAYNE XI. 36.) betrachtet werden kann, und von Einigen für eine Bastardpflanze gehalten wird. Sie unterscheidet sich von der wahren Krausemünze durch etwas höheren Wuchs, mehr längliche, etwas zugespitzte, weniger rundliche und minder krause Blätter, durch den Mangel der Behaarung, durch längere, mehr zugespitzte Blüthenähren, gebildet durch die nahe an einander gerückten Blumenwirtel, während bei der ächten Krausemünze die Wirtel mehr zu abgerundeten Köpfchen oder kopfförmigen Aehren zusammengerückt sind, endlich dadurch, dass die Antheren bei dieser gelb, bei jener blau sind.

Von der ersteren Pflanze wird die officinelle Krausemünze, eben wenn sich die Blumen entwickeln, Juli bis August, eingesammelt, und kann 2 bis 3 Mal in einem Jahre geschnitten werden. Sie hat einen gewürzhaften, brennend bitterlichen Geschmack, und einen starken balsamischen eigenthümlichen Geruch, der beim Trocknen des Krautes nicht vergeht. Dieser Geruch ist durch das flüchtige Oel bedingt, welches reichlich in den Blättern enthalten ist, so dass in trocknen Sommern von 1 Pfunde Kraut 3 Quentchen Oel erhalten werden. Mit Wasser infundirt giebt die Krausemünze einen ziemlich gesättigten rothbraunen Aufguss, der durch Eisensalze dunkel olivengrün wird. Der geistige Auszug ist dunkelgrün und von balsamisch-bitterm Geschmacke.

Folia Menthae piperitae. *Pfeffermünze.*

(Mentha piperita L. Labiatae.)

Ziemlich lang gestielte, elliptische und längliche, spitzige, scharfsägeförmige, oben glatte, unten ein wenig rauchhaarige, geruchvolle Blätter, von gewürzhaftem und kampherartigem Geschmacke mit dem Gefühle von Kälte im Munde. Die Pflanze wächst in England wild, bei uns wird sie in Gärten angebaut. Die Blätter sind einzusammeln, wenn die Pflanze blüht.

Mentha piperita LINN. *Pfeffermünze.*

Abbild. PLENCK 468. HAYNE XI. 37. Pl. med. 465. G. u. v. SCHL. 410.

Syst. sexual. Cl. XIV. Ord. 1. Didynamia Gymnospermia.

Ord. natural. Labiatae.

Diese Pflanze wächst in England in sumpfigen, wässrigen Gegenden und auf Wiesen wild. Nach POUQUEVILLE wächst sie auch in Griechenland, sie findet sich aber auch in Japan, namentlich bei Nangasaki. Ein englischer Reisender, SCOULER, versichert ferner, auf Juan-Fernandez in Südamerika an einem Bache eine so grosse Menge *Mentha piperita* und *Melissa officinalis* gefunden zu haben, dass der Bach selbst dem Auge dadurch ganz entzogen war. Bei uns wird die Pfeffermünze häufig in Gärten gezogen. Sie verlangt ebenfalls einen

Digitized by Google

feuchten und lehmigen Boden; wird sie längere Zeit hindurch auf sandigem, lockerem und trocknem Boden angebaut, so verliert sie nach NEES v. ESENBECK und WIEGMANN ihren eigenthümlichen Geruch und Geschmack, und scheint den der *Mentha viridis* anzunehmen. Nach STOLTZE's Erfahrungen müssen die Pflanzen der Münzen auch selbst in einem ihnen zusagenden Standorte nicht länger als 3 Jahre gelassen werden, ohne sie wenigstens umzulegen, weil ein Kränkeln der Pflanzen eintritt, wovon die Folge Veränderung des Geruchs ist. In einem den Pflanzen nicht zusagenden Standorte zeigt sich dieses Kränkeln schon im zweiten Jahre; der Geruch der Pflanze ist schwächer und krautartiger, und nach und nach fangen sie an auszugehen. WIEGMANN warnt, *Mentha crispa* und *M. piperita*, besonders auf trocknem Boden, zusammenzustellen, denn wenn beide Pflanzen zu gleicher Zeit geblüht haben, so nimmt im folgenden Jahre die *M. crispa* den Geruch der *M. arvensis*, und die *M. piperita* den Geruch der *M. crispa* oder vielmehr der *M. aquatica* an, und beide sind unbrauchbar. Schneidet man beide vor der Blüthe ab, so erfolgt diese merkwürdige Veränderung nicht. Kommt *M. viridis* unter die Pfeffermünze, so wuchert erstere so sehr, dass sie die letztere ganz verdrängt. Die Pfeffermünze friert bei kalten Wintern bisweilen aus, weswegen sie im Herbste mit Pferdedünger, Stroh oder Blumenlaub bedeckt werden muss.

Die Wurzel der Pfeffermünze ist lang, kriechend, zaserig und treibt zahlreiche, aufrechte Stengel, welche gewöhnlich von brauner, bisweilen von grünlicher Farbe, viereckig, ästig und wenig haarig sind und die Höhe von 1—2 Fuss erreichen. Die Blätter sind kurzgestielt, länglich-eiförmig, ein wenig zugespitzt, gesägt, an ihrem Grunde rund und von sattgrüner Farbe. Man bemerkt an ihnen durchsichtige Punkte, die obere Fläche ist glatt und dunkelgrün, die untere etwas rauh und haarig. Die kleinen violettrothen, gestielten Blumen sind in einzelne von einander geschiedene Quirle vereinigt, welche an dem Ende der Zweige und des Stengels kurze, cylindrische, etwas dicke, stumpfe Aehren bilden. Der Kelch ist einblättrig, fünfzähnig; die Krone einblättrig, röhrig, viertheilig. Im Grunde des Kelches vier kleine Nüsschen, in welchen sich die Samen befinden.

Die Pflanze blüht im Juli bis August.

Die Pfeffermünze unterscheidet sich von allen übrigen Arten Münze durch ihren sehr durchdringenden Geruch, und vorzüglich durch ihren aromatischen, kampherartigen und brennenden Geschmack, der hintennach eine angenehme Kühlung im Munde zurücklässt. Das Kraut wird vor der Blüthe eingesammelt. Am häufigsten wird es verwechselt mit dem Kraute der grünen Münze (*Mentha viridis*, HAYNE XI. 36. Pl. med. 166). Doch unterscheidet sich diese Münze von der Pfeffermünze durch ihre Haltung, durch die etwas gebogenen Zweige, durch die un- oder sehr kurzgestielten, lanzettförmig zugespitzten und schmälern Blätter und durch den schwächern Geruch und Geschmack. Die Blätter der wilden Münze (*M. sylvestris*, HAYNE XI. 34.) sind stiellos, dicker, weisslich hellgrün, oben runzlig und unten filzig; die der Wassermünze (*M. aquatica*) sind vollkommen eirund und weich behaart, die der Gartenmünze (*M. gentilis*) sind herzförmig, spitz, glatt und grün.

Das Wirksame der Pfeffermünze liegt vorzüglich in dem ätherischen Oele. HAGEN erhielt aus 20 Pfd. Kraut 4 Loth 2 Scrupel Oel; nach TROMMSDORFF erhält man aus derselben Menge 5—6 Loth Oel, je nachdem der Sommer heiss oder trocken war. Nach KNIGGE geben 40 Pfd. frisches Kraut beinahe 3½ Quentchen Oel. Der wässrige Aufguss ist röthlich, kräftig an Geruch und Geschmack, und wird durch die oxydirten Eisenauflösungen dunkel olivengrün gefärbt.

Digitized by Google

Die Pfeffermünze ist ein vorzügliches flüchtiges Reizmittel, welches als Thee oder im Aufgusse verordnet wird.

Folia Millefolii. *Schafgarbenblätter.*

(Achillea Millefolium L. Compositae-Anthemideae.)

Doppelt fiedertheilige, mit sehr kurzen fadenförmigen und mit kleiner Borste begrenzten Einschnitten, kurzborstige Blätter. Eine in Deutschland häufige Pflanze. Die Blätter sind im Monat Juni einzusammeln.

Siehe Flores Millefolii.

Folia Nicotianae. *Tabaksblätter.*

(Nicotiana Tabacum L. Solaneae.)

Getrocknete, braune, länglich-lanzettförmige, am Grunde verschmälerte, verlängerte, ganzrandige Blätter, von etwas ekelhaftem Geruche und scharfem Geschmacke. Die aus Amerika abstammende Pflanze wird häufig bei uns angebaut. Es müssen die Blätter angewandt werden, welche gemeiniglich virginische genannt werden.

Folia Nicotianae rusticae. *Bauerntabaksblätter.*

(Nicotiana rustica L. Solaneae.)

Die frischen, sehr kurz gestielten, eiförmigen, ganzrandigen, rauchhaarigen Blätter. Die Pflanze wächst, wie man sagt, in Brasilien und wird jetzt in Europa angebaut.

Die Blätter sind einzusammeln, ehe die Pflanze blüht.

Nicotiana Tabacum Linn. *Gemeiner Tabak.*

Abbild. Plenck 99. Hayne XII. 44. Pl. med. 194. G. u. v. Schl. 405.
Syst. sexual. Cl. V. Ord. 1. Pentandria Monogynia.
Ord. natural. Solaneae.

Der Tabak stammt aus dem südlichen Amerika und wurde zuerst 1559 von einem Spanier, Hernandez de Toledo, aus der Provinz Tabaca in St.-Domingo nach Europa, und zwar zuerst nach Spanien und Portugal gebracht. Von hier kam er durch den französischen Gesandten in Lissabon, Jean Nicot (von dem er den Namen *Nicotia* erhielt), nach Paris und fand bald, trotz der schärfsten weltlichen und geistlichen Verbote, allgemeine Ausbreitung, und zwar zuerst als Schnupftabak und erst später als Rauchtabak. Auch nach Persien und Ostindien ist er erst aus Europa gelangt. Gegenwärtig wird er häufig in Deutschland angebaut, ohne jedoch die Güte des aus Amerika, namentlich aus Virginien, bezogenen zu erreichen.

Die Wurzel ist stark, ästig, weiss, mit sehr zahlreichen Wurzelfasern bedeckt. Aus ihr kommen mehrere aufrechte, runde, mehr oder weniger ästige, krautartige Stengel hervor, die eine Höhe von 2—4 Fuss und drüber erreichen. Die Blätter sind sehr gross, abstehend; die untersten sind mehr elliptisch, lang

Digitized by Google

zugespitzt, in einen kurzen Blattstiel herablaufend; die obern sind sitzend, lanzettförmig; die obersten sehr schmal und linienförmig. Die Blüthen bilden eine grosse, reiche und sparrige Rispe an der Spitze des Stengels; der Kelch ist einblättrig, fünfspaltig bauchig; die Blumenkrone trichterförmig, das Blumenrohr etwas gebogen, nach oben erweitert, blassröthlich und auf der äussern Seite mit kurzen, feinen Drüsenhaaren besetzt. Der Saum besteht aus fünf breiten und zugespitzten, rosenrothen, gefalteten Abschnitten. Die Frucht ist eine eiförmige, braune, zweifächrige Kapsel mit vielen kleinen braunen Samen.

Die lebhaft grünen Blätter nehmen beim Trocknen eine braungelbe Farbe an, besitzen einen eigenthümlichen betäubenden Geruch und einen scharfen, ekelhaften und bittern Geschmack.

Nicotiana rustica L. *Bauerntabak.*

2 bis 4 Fuss hohe, aufrechte, einfache oder ästige, klebrig-zottige Stengel, auf 1 bis 2 Zoll langen Stielen ganzrandige, ovale oder eiförmige, an der Basis abgerundete oder auch etwas herzförmige, vorn sehr stumpfe, flaumhaarig-klebrige, gelblich-grüne Blätter, die obersten viel kleiner und kürzer gestielt. Endständige, ziemlich gedrängte, sehr klebrige Rispen, Kelchgipfel ungleich, eiförmig-stumpf, zottig-wimperige Blumenkrone 10 Linien lang, grünlich-gelb; Röhre breit, weichhaarig-zottig; Saum fast kreisrund, kahl. Kapsel beinahe kugelig. — Stammt ebenfalls aus dem heisseren Amerika, wird jetzt in mehreren Welttheilen gebaut und oft verwildert angetroffen. Blüht vom Juni bis August und ist einjährig. Er besitzt dieselben Eigenschaften wie der vorige und soll jene Art sein, die zuerst von allen nach Europa gekommen ist. Da jedoch der daraus bereitete Rauch- und Schnupftabak stark und nicht so beliebt ist, als der von der vorigen und einigen andern angebauten Arten, wie *N. macrophylla* Spr., *N. fruticosa* L., *N. decurrens* Ag., *N. petiolata* Ag., *N. chinensis* Fisch., von welchen die letztere in China und auf den grossen und kleinen Sundainseln als Tabak cultivirt wird, so wird sie auch bei uns weniger allgemein, fast nur von den Landleuten, häufig aber im Oriente angebaut.

Vauquelin (Trommsd. J. XIX. 1. S. 316) unterwarf die frischen Tabaksblätter einer chemischen Untersuchung. Der ausgepresste Saft röthete die Lackmustinctur und wurde durch Galläpfeltinctur und Mineralsäure gefällt, eben so durch basisch-essigsaures Bleioxyd, durch welches letztere eine röthliche stickstoffhaltige Substanz niedergeschlagen wurde, die durch Schwefelwasserstoff von dem Bleioxyde abgeschieden, in Wasser und Weingeist löslich war. Der von diesem Niederschlage, sowie von dem vorher durch Erhitzen zum Gerinnen gebrachten Eiweiss abfiltrirte Saft gab, der Destillation unterworfen, nur ein fast geruch- und geschmackloses Destillat, entwickelte aber, mit etwas Aetzkali versetzt, einen sehr durchdringenden, Augen und Nase reizenden Geruch, gab auch jetzt ein scharfes, nach Tabak riechendes Destillat von alkalischer Reaction, welche letztere Vauquelin einem Ammoniakgehalte zuschrieb. Aus dem gelind abgedunsteten Destillate zog Alkohol ein braunes Oel aus, welches nach Verflüchtigung des Alkohols zurückblieb und auf Kohlen einen dichten Rauch und einen unerträglich starken Geruch nach Tabak verbreitete. Ausser diesem scharfen Oele und der stickstoffhaltigen Materie enthielten die Blätter noch: Eiweiss, grünes Satzmehl, Aepfelsäure, Essigsäure, Salpeter, Salmiak, salzs. und äpfels. Kalkerde, letztere in bedeutender Menge, und Pflanzenfaser, welche nach dem Einäschern Kieselerde, ein wenig Kalk und Eisenoxyd hinterliess.

Hermbstädt (Schweigg. N. J. 1821. I. S. 442) liess ein sehr concentrirtes trübes Destillat von 6 Pfunden getrockneter Tabaksblätter 5 Tage lang in einem leicht bedeckten gläsernen Cylinder stehen, worauf sich die Flüssigkeit aufge-

Digitized by Google

klärt und eine weisse, krystallinisch-blättrige Substanz abgesondert hatte. Dieselbe erregte den eigenen Reiz des Tabaks in der Nase und im Schlunde und wurde, als die Wirkungen des Tabaks hauptsächlich bedingend, mit dem Namen Nicotianin belegt. Es ist den Stearoptenen beizuzählen.

Posselt und Reimann (Geiger's Magaz. Novbr. u. Decbr. 1828. S. 138, und Febr. 1829. S. 57) erhielten ebenfalls durch einfache Destillation ein festes, flüchtiges Oel, von ihnen Tabakskampher genannt, wogegen Henry und Boutron-Charlard (Buchn. Repert. 1837. XI. S. 67) nichts davon erhielten, als sie frisch getrocknete Tabaksblätter mit Wasser destillirten. Die Ersteren fanden aber, dass ausser dem Tabakskampher noch ein anderer flüchtiger Stoff übergegangen war, der in weit reichlicherer Menge erhalten wurde, als die Destillation (nach dem Vorgange Vauquelin's) mit einem Zusatze von Aetzkali (2 Unzen auf 1½ Pfund trocknen Tabaks) unternommen wurde. Durch Neutralisiren des im Destillate enthaltenen Ammoniaks mit Schwefelsäure, Abdampfen zur Trockne, Ausziehen mit absolutem Alkohol, wobei schwefels. Ammoniak zurückblieb, Abziehen des Weingeistes und nochmalige Destillation des braunen Rückstandes mit einem Zusatze von concentrirter Kalilösung wurde ein Destillat von ölartiger Consistenz erhalten, das fast völlig farblos und hell, von sehr scharfem Geschmacke und in der Hitze von unerträglich scharfem Geruche war. Die noch durch Behandlung mit Aether gereinigte Substanz war das scharfe Princip des Tabaks, von den Verfassern Nicotin genannt. Dasselbe wurde auch durch Auskochen der Tabaksblätter mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser, Abdampfen und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol von 90 Procent erhalten, als die durch Alkohol ausgezogene Substanz mit Kalkhydrat versetzt und destillirt wurde.

Als Bestandtheile der frischen Blätter werden aufgeführt: 1) ein eigenthümlicher giftiger Stoff, basischer Natur, flüchtig, bei gewöhnlicher Temperatur tropfbarflüssig, Nicotin; 2) ein kampherähnliches ätherisches Oel, wahrscheinlich mit Hermbstädt's Nicotianin identisch; 3) schwach bitterer Extractivstoff; 4) Gummi; 5) Grünharz; 6) bitteres braunes Harz; 7) Eiweissstoff; 8) thierisch-vegetabilische Materie, dem Kleber nahe stehend; 9) Stärkemehl; 10) wachsähnliche Substanz; 11) freie Aepfelsäure; 12) 13) 14) äpfels. Ammoniak, Kali und Kalk; 15) 16) schwefels. und salpeters. Kali; 17) 18) phosphors. und schwefels. Kalk; 19) Kieselerde; 20) Eisenoxyd; 21) Pflanzenfaser; 22) Wasser.

Nach Ortigosa (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1842. XLI. 114) werden zur Gewinnung des Nicotins die Tabaksblätter, wozu man auch den Tabaksstaub der Fabriken verwenden kann, 24 Stunden lang mit Wasser, dem man etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt hat, kalt ausgezogen. Die abgepresste Flüssigkeit wird zur Syrupsconsistenz abgedampft und der dunkelbraune, sehr scharf schmeckende Rückstand mit ungefähr ⅙ seines Volums einer starken Kalilauge destillirt, wobei man nach und nach etwas Wasser dem Retorteninhalte zufügt, sowie die Destillation in Folge der Concentration etwas schwieriger wird. Das Destillat ist eine Auflösung von Nicotin und Ammoniak, auf der, wenn sie concentrirt ist, ein Theil des ersteren in Gestalt eines hellbräunlichen Oels schwimmt. Man neutralisirt es mit Schwefelsäure oder besser mit Oxalsäure, weil die erstere auf das Nicotin zersetzend einzuwirken scheint, und dampft zur Trockne ab. Die braune krystallinische Salzmasse wird mit absolutem Alkohol bis zum Sieden erhitzt, welcher das oxalsaure Nicotin auflöst, das oxalsaure Ammoniak aber zurücklässt. Die Alkohollösung wird zur Syrupsdicke abgedampft, in einem verschliessbaren Gefässe durch Aetzkali zersetzt und die Masse alsdann mit Aether geschüttelt, welcher bei wiederholter Behandlung alles Nicotin aufnimmt. Wird dann die Aetherlösung im Wasserbade destillirt, so geht zuerst reiner Aether, dann Aether und Wasser mit Spuren von Nicotin, endlich

Digitized by Google

ein farbloses, durchsichtiges Oel über, das gegen Ende der Destillation gelblich wird.

Aehnlich, jedoch auch etwas abweichend, ist die von BARRAL (Journ. für prakt. Chem. 1842. XXVI. 46) angegebene Verfahrungsweise. Die zerschnittenen Tabaksblätter (40 Pfund) werden mit Wasser, welches durch Schwefelsäure oder Salzsäure sauer gemacht worden ist, ausgezogen und die erhaltene Lösung durch Verdunsten concentrirt, aber nicht weiter als bis zur Hälfte ihres Volums und dann mit Kalk oder Aetzkali destillirt. Das Destillat enthält Nicotin, welches daraus durch Aether ausgezogen wird. Die Aetherlösung wird abdestillirt, bis der grösste Theil Aether übergegangen ist, und der Rückstand ein paar Wochen lang an einen warmen Ort gestellt, während man ihn zuletzt bis 140° C. = 112° R. erhitzt, wodurch Ammoniak und weniger flüchtige Einmengungen davon abdunsten. Diese concentrirte Flüssigkeit wird dann mit Kalihydrat vermischt und bei + 190° C. = 152° R. aus einer im Oelbade stehenden Retorte in einem langsamen Strome von reinem und trocknem Wasserstoffgase destillirt, wobei das Nicotin etwas gefärbt erhalten wird. Nochmalige Destillation in Wasserstoffgas liefert das Nicotin völlig farblos, frei von Wasser und Ammoniak.

Das Nicotin ist farblos, durchsichtig, flüssig wie Oel, von starkem, unangenehmem Geruche nach Tabak, und brennendem Geschmacke. Beim Erwärmen schon unter 100° C. entwickelt es weisse Dämpfe von unerträglichem Geruche. Es destillirt nach ORTIGOSA bei + 100° C. vollkommen über; nach BARRAL ist sein Siedepunkt 250° C. = 200° R., wobei es aber eine partielle Zersetzung erleidet und Kohle zurücklässt. Es erstarrt noch nicht bei — 10° C. Mit der Hälfte oder auch mit weniger Wasser giebt das Nicotin eine klare Auflösung; mehr Wasser bewirkt jedoch Trübung; Alkohol macht diese Trübung augenblicklich verschwinden. In Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnisse löslich, und letzterer entzieht es dem Wasser. An der Luft wird das Nicotin braun und dick. Die Auflösungen des Nicotins reagiren alkalisch. Es neutralisirt die Säuren und giebt mit ihnen grösstentheils zerfliessliche Salze, so dass sie nicht leicht krystallisirt erhalten werden können. Die Zusammensetzung des Nicotins im wasserfreien Zustande ist nach ORTIGOSA und BARRAL $C^{10}H^8N = C^{10}H^5 + NH^3 = 1028{,}08$; Kohlenstoff 73,068, Wasserstoff 9,744, Stickstoff 17,221. Es enthält also, wie das Ammonik, keinen Sauerstoff. MELSENS (Pharm. Centralbl. 1844. 237) fand 1 Aeq. Wasserstoff weniger, nämlich $C^{10}H^7N$.

Das ätherische Oel des Tabaks, das Nicotianin, ist, nach BARRAL, stickstoffhaltig und giebt bei der Destillation mit Kali Nicotin. Das Nicotianin besteht aus 74,52 Kohlenstoff, 8,23 Wasserstoff, 7,12 Stickstoff und 13,13 Sauerstoff.

BARRAL (Pharm. Centralbl. 1846. 270) giebt ferner an, dass der stark saure wässrige Auszug der Tabaksblätter eine eigenthümliche Säure, von VAUQUELIN für Aepfelsäure erklärt, enthalte, die er Nicotinsäure nennt. Er fand, dass dieselbe unter der Luftpumpe bei gelinder Wärme krystallisirt, glänzende Blättchen bildend, welche in Wasser löslich sind, mit Bleioxyd ein unlösliches Salz, mit Ammoniak, Nicotin und Kali krystallisirbare Verbindungen geben.

Die Nicotinsäure hat die Formel C^3HO^3 oder wahrscheinlich richtiger $C^6H^2O^6$. Dagegen hat GOUPIL (ebend. 668) die Angabe VAUQUELIN's bestätigt gefunden, denn er fand nur Aepfelsäure und etwas Citronensäure. Die Salze dieser organischen Säuren sind nach dem Verf. für den Schnupftabak von Wichtigkeit, durch die Gährung werden sie nämlich zum Theil zersetzt und entwickeln Kohlensäure, welche an Ammoniak, wahrscheinlich auch an Nicotin gebunden wird.

Die Samen sämmtlicher Tabakssorten scheinen nach SCHÜBLER sich auf fet-

Digitized by Google

tes Oel benutzen zu lassen. Die Samen des gewöhnlichen roth blühenden Tabaks geben 32 bis 36 Procent fettes Oel. Das kalt gepresste Oel ist klar, gelblich, schwach ins Grünliche spielend, ohne Geruch, von mildem Geschmacke, dünnflüssig, an der Luft austrocknend.

Der Tabak ist bis jetzt von allen Pflanzen am reichsten an Asche. Barral fand in den verschiedensten Sorten von Tabakspflanzen durchschnittlich in den Wurzeln 7, in den Stengeln 10, in der Blattrippe 22, in den Blättern 23, in den Samen aber nur 4 Procent Asche. Obgleich die verschiedenen Tabaksarten eine verschiedene Asche geben, so zeigt sich diese Verschiedenheit doch nur darin, dass 1 Aeq. einer Base durch 1 Aeq. einer andern analogen Base vertreten wird. Die Wurzeln enthalten eine sehr grosse Menge Kieselsäure, wenigstens achtmal so viel als die übrigen Theile. Die Kalkerde fand sich in steigenden Quantitäten in den Wurzeln, Stengeln, Blattrippen und am meisten in den Blättern, während sich das Kali, mit Ausnahme der Wurzeln, gerade umgekehrt verhielt. Ebenso enthält der Tabak auch die grösste Menge Stickstoff, nämlich in den Blättern 5—6 Proc., in den Blattstielen 1—1,5 Proc. weniger, in den Samen etwa 6 Proc., die ausserdem, nach Barral, 40 Proc. eines farblosen fetten Oeles enthalten. Hertwig (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1843. XLVI. 97) hat die Asche von vielen Pflanzentheilen analysirt und unter diesen auch die von Havanna-Tabak und von hannöverschem Tabak; in beiden war kohlensaure Kalkerde der Hauptbestandtheil, in ersterem 51,38, in dem andern 40,0 Proc. Will und Fresenius (ebend. 1844. L. 363) haben gleichfalls unter einer grossen Anzahl Aschenanalysen auch die Bestandtheile der Asche von 10 ungarischen Tabakssorten, sämmtlich auf ungedüngtem Boden gewachsen, angegeben, wobei Kohlensäure, Kohle und Sand bereits in Abzug gebracht sind. Aus denselben, von denen jedoch hier nur 6 aufgeführt werden, ergiebt sich, dass eine und die nämliche Pflanze, auf demselben Boden gewachsen, auch eine Asche liefert, deren Zusammensetzung, wo nicht ganz gleich, doch nicht sehr von einander abweicht. Die Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Asche sind nur in der verschiedenen Beschaffenheit des Bodens, in dem wechselnden Gehalte an einer oder der andern alkalischen Basis begründet, in Folge der gegenseitigen Vertretung derselben.

	Debreczyn			Banat	Fünfkirchen	
	I.	II.	III.		1840.	1841.
Kali	29,08	30,67	27,88	18,20	8,20	19,55
Natron	2,26	—	—	—	—	0,27
Kalk	27,67	24,79	34,16	27,86	42,77	49,28
Magnesia	7,22	8,57	7,31	15,73	13,93	11,07
Chlornatrium	0,91	5,95	9,34	11,41	3,22	3,54
Chlorkalium	—	—	4,90	3,92	8,53	—
Phosphorsaures Eisenoxyd	8,78	6,03	6,93	6,80	6,07	4,34
Phosphorsaurer Kalk	—	—	—	—	—	5,97
Schwefelsaurer Kalk	6,43	5,60	6,43	10,11	7,96	5,63
Kieselerde	17,65	18,39	6,59	5,97	9,32	5,14
	100,00	100,00	100,64	100,00	100,00	100,00
Sauerstoffgehalt der Basen	16,06	15,47	16,31	16,99	18,78	20,15
Aschenproc.: Blätter	18,9	22,2	24,5	19,8	23,0	21,08
Stengel	22,9	24,3	21,53	22,5	19,8	

Die Tabaksblätter werden zur Bereitung des officinellen Extracts angewendet, auch wohl im Aufgusse zum Klystiere verordnet. Ihre Anwendung erfor-

Digitized by Google

dert aber grosse Vorsicht, indem, und zwar am leichtesten durch Klystiere, dadurch der Tod herbeigeführt werden kann. (Buchn. Repert. 1838. XIV. 174.)

*Folia Rhododendron chrysanthi. *Sibirische Schneerosenblätter.* (Rhododendron chrysanthum Pallas. *Sibirische Schneerose.*)

Abbild. Plenck 339. Hayne X. 27. Pl. med. 216. G. u. v. Schl. 42.
Syst. sexual. Cl. X. Ord. 1. Decandria Monogynia.
Ord. natural. Ericeae R. Br. Rhododendra Juss. gen.)

Dieser kleine, von unten auf sehr ästige, weitschweifig ausgebreitete Strauch wächst auf den waldlosen, höchsten und kältesten Gebirgen Tauriens und des östlichen Sibiriens, in Kamtschatka und auf der Behringsinsel. In den höheren Gegenden erreicht er kaum die Höhe eines Fusses, nur auf niedrigern Standorten findet man ihn anderthalb, seltener zwei Fuss hoch.

Der Stamm, welcher wie die Aeste mit aschfarbig brauner, glatter Rinde bedeckt ist und seltener 2—3 Finger, gewöhnlich nur einen Zoll dick wird, wurzelt tief zwischen den Felsen. Das Holz ist weiss. Die zahlreichen, mit rostfarbenen Schuppen bedeckten Aeste sind niederliegend und etwas getrennt, mit der blättrigen blumentragenden Spitze aus dem Moose hervorragend. Die wenigen immergrünen, an den Enden der Zweige befindlichen kurzgestielten Blätter sind abwechselnd und zerstreut, eiförmig-länglich, etwas spitz, gegen den Grund zu verdünnt, oben dunkelgrün, netzförmig, sehr scharf anzufühlen, unten blässer oder etwas rostfarbig, mehr geglättet und ganzrandig, am Rande eingerollt, steif und lederartig. Die Blumen stehen in Doldentrauben an der Spitze der Zweige, bestehen aus 6—10 Blumen, die auf langen Blumenstielen stehen, deren jeder aus der Axille einer der braunen, schwach filzigen, ziegeldachartig gestellten Schuppen hervortritt, die erst nach der Blüthe abfallen. Kelch klein, undeutlich fünfzähnig; Krone radförmig-glockig, ranunkelgelb, mit kurzer Röhre und fünftheiligem Saume; die 3 obern Lappen des Saumes grösser streifig gefleckt, die beiden untern ungefleckt. Frucht: eine eiförmig-längliche, fünfeckige, halbfünfklappige, fünffächrige Kapsel, mit säulenständigen Mutterkuchen; die Scheidewände der Fächer sind durch die einwärts gehenden Ränder der Klappen gebildet.

Die Schneerosenblätter sind erst in neuern Zeiten officinell geworden, seitdem Gmelin und Pallas auf ihren Reisen durch Sibirien den Gebrauch derselben gegen Gliederschmerzen kennen lernten. Man erhält sie aus Russland sammt spannenlangen, federkieldicken, getrockneten Zweigen und rothbraun wolligen Blüthenknospen. Sie besitzen einen schwachen, einigermassen der Rhabarber ähnlichen Geruch und schmecken bitter, herbe, zusammenziehend und die jungen Zweige zugleich etwas scharf.

Bisweilen erhält man statt derselben die Blätter von *Rhododendron maximum* und *Rh. ferrugineum* (Hayne X. 27. Pl. med. 217). Ersteres ist in Sibirien, aber auch in Nordamerika zu Hause, wo es mit gleichem Erfolge angewandt wird; es hat eirunde, stumpfe, glänzende, gerippte, am Rande scharfe, zurückgebogene Blätter; die trichterförmigen Blumen haben eine sehr schöne hochrothe Farbe und werden deshalb, sowie das folgende, bei uns in Gärten gezogen. *Rhododendron ferrugineum*, auf den Gebirgen des nördlichen Frankreichs, Spaniens, der Schweiz und Sibiriens, auch auf den Alpen Oesterreichs einheimisch, diesen Gebirgen zur grossen Zierde gereichend und unter dem Namen der Alpenrose bekannt, hat 2—3 Fuss hohe Stengel, welche graubraun, rund,

Digitized by Google

krumm, rissig und knotig von den abgefallenen Blättern sind. Diese sind kurzgestielt, lanzettförmig, lederartig hart, oben dunkelgrün glänzend, glatt und netzförmig geadert, am Rande etwas umgebogen. Anfangs scheinen sie auf beiden Seiten grün zu sein, älter aber sind sie auf der untern Fläche mit schorfartigen, rostfarbigen und schwärzlichen Punkten bezeichnet, wovon die Pflanze den Namen führt und wodurch sich diese Blätter hauptsächlich von denen der sibirischen Schneerose unterscheiden. Die Blumen des *Rh. ferrugineum* sind rosenfarbig. Auch diese Blätter sollen sehr wirksam und nach Orfila nicht minder giftig sein.

Stoltze (Berl. Jahrb. 1817. S. 145) hat eine ausführliche Analyse geliefert, und aus 4 Unzen Schneerosenblättern erhalten: löslichen Extractivstoff 1 Unze 4 Drachmen 2 Gran; oxydirten Extractivstoff 4 Dr. 27 Gr.; durch Kali ausgezogene extractartige Substanz 7 Dr. 10 Gr.; grüne Wachssubstanz 2 Dr. 5 Gr.; Faserstoff 6 Dr.; Verlust 16 Gr.

Die Schneerose wird den scharf narkotischen Mitteln zugezählt. Der Aufguss, einem Theeaufgusse äusserlich ähnlich, bringt Schwindel, Betäubung, Berauschung, Schlaf, aber auch Ekel, Erbrechen, vermehrten Harn- und Stuhlgang hervor.

Folia Rosmarini. *Rosmarinblätter.*

(Rosmarinus officinalis L. Labiatae.)

Steife, sehr kurz gestielte, linienförmige, spitzige, runzlige, gewürzhafte, scharfe Blätter, mit zurückgebogenem Rande. Ein im südlichen Europa wildwachsender Strauch, der bei uns in Gärten angebaut wird.

Rosmarinus officinalis Linn. *Aechter Rosmarin.*

Abbild. Plenck 18. Hayne VII. 25. Pl. med. 162. G. u. v. Schl. 54.

Syst. sexual. Cl. II. Ord. 1. Diandria Monogynia.

Ord. natural. Labiatae.

Der Rosmarinstrauch wächst wild in den südlichen Gegenden Europa's, wie in Spanien, Italien, Istrien, im südlichen Frankreich, in der Schweiz und im Oriente. In unsern Gegenden hält er während des Winters nicht aus und muss in Gewächshäusern unterhalten werden.

Der holzige, aufrechte, sehr ästige Stengel erreicht eine Höhe von 3 bis 4 Fuss und drüber. Die immergrünen Blätter sind gegenüberstehend, stiellos, etwas hart, dick, glatt, schmal, gleich breit, linienförmig, stumpf, am Rande etwas umgeschlagen, oben von dunkelgrüner Farbe und in der Mitte gefurcht, auf der untern Seite aber in der Mitte gerippt und weisslich-filzig. Die blassviolettbläulichen Blumen stehen zur Seite in den Blattwinkeln dicht bei einander und traubenförmig. Der einblättrige Kelch ist zweilippig; die Blumenkrone einblättrig, rachenförmig mit zweitheiliger Ober- und zurückgebogener dreispaltiger Unterlippe.

Die Blüthezeit ist Juni und Juli.

Die Blätter haben einen starken, balsamischen Geruch und einen feurigen, bitterlichen, kampherartigen Geschmack. Bei den auch noch hin und wieder gebräuchlichen Blumen ist der Geruch und Geschmack ebenfalls kampherartig, stark durchdringend und gewürzhaft; der Kelch, als der vorzüglich wirksame Theil, ist mit einzusammeln. Die Blätter und die Blumenkelche vorzüglich enthalten ein ätherisches Oel; 1 Pfund Blätter giebt oft mehr als 1 Quentchen Oel.

Digitized by Google

Der wässrige Aufguss der Blätter ist dunkelbraun, aber wenig aromatisch und nur bitterlich von Geschmack. Die geistige Tinctur ist gelbgrün, von dem eigenthümlichen Rosmaringeruche und einem balsamischen und ziemlich bittern Geschmacke.

Der Rosmarin wird meistentheils nur äusserlich als ein zertheilendes, reizendes Mittel zu Umschlägen mit andern aromatischen Kräutern zusammen gebraucht, und dient auch zur Bereitung des *Unguentum Rosmarini* u. s. w.

Folia Rutae. *Raute. Gartenraute.*

(Ruta graveolens L. Rutaceae.)

Vielfach zusammengesetzte, mit letzten keilförmigen Einschnitten versehene, drüsige, bläulich-grüne Blätter von strengem Geruche. Eine im südlichen Europa wild wachsende Pflanze, die bei uns in Gärten angebaut wird.

Ruta graveolens Linn. *Gemeine Raute.*
Abbild. Plenck 332. Hayne VI. 7. Pl. med. 376.
Syst. sexual. Cl. X. Ord. 1. Decandria Monogynia.
Ord. natural. Rutaceae.

Die gemeine Raute wächst als ein kleiner niedriger Strauch in Nordafrika, Alexandrien, Mauritanien, im südlichen Europa, als Spanien, Frankreich, Italien, in der Schweiz, Krain und Griechenland, auf Bergen und felsigen, unfruchtbaren Gegenden. Bei uns wird sie in Gärten gezogen. Sie liebt einen trocknen und etwas sandigen Boden.

Die holzige und faserige Wurzel treibt einen strauchartigen, aufrechten, harten, cylindrischen, 2—3 Fuss hohen, grünlichen oder aschfarbigen Stengel, welcher sich in viele Aeste ausbreitet. Die Blätter sind zerstreut, vielfach zusammengesetzt, von blaugrüner oder graugrüner Farbe. Die mehr oder weniger getheilten oder gespaltenen, keilförmigen, kleinen, rundlichen, stumpfen Blättchen derselben sind auf beiden Seiten glatt, ein wenig dick, laufen am Grunde, vorzüglich die Endblättchen, etwas zusammen und werden daselbst schmaler, so dass der mittlere Lappen der Endblättchen beinahe herzförmig ist. Die Blüthen bilden am Ende der Zweige Blumenbüschel, sind gestielt und grüngelb von Farbe. Der Kelch ist einblättrig, kurz, fünfspaltig. Die Blumenkrone besteht aus 4—5 eiförmigen Blumenblättern. Die Frucht ist eine rundliche, höckerige Kapsel, aus 4—5 Fächern und Klappen bestehend, mit vielen kleinen schwärzlichen Samen.

Die Blüthezeit ist Juni bis August.

Das Kraut, welches, ehe die Blumen hervorbrechen, eingesammelt wird, besitzt einen eigenthümlichen, starken, balsamischen, für viele Personen sehr unangenehmen und widerlichen Geruch, der von dem ätherischen Oele herrührt, welches in zahlreichen, in allen Theilen des Gewächses vorhandenen Drüsen abgesondert wird. Der Geschmack ist bitter, scharf, etwas gewürzhaft. Diese Eigenschaften zeigen sich bei der wildwachsenden Pflanze stärker als bei der in Gärten gezogenen. Das ätherische Oel, welches durch Destillation aus dem Kraute erhalten werden kann, soll in den Samen reichlicher als in den übrigen Theilen enthalten sein.

Nach einer Analyse von Mähl (Trommsd. J. XX. 2. S. 29) enthält die Gartenraute folgende Bestandtheile: ein flüchtiges, gelbgrünliches Oel, von weniger

Digitized by Google

unangenehmem Geruche als das Kraut, und etwas scharfem Geschmacke; Eiweissstoff, grünes Weichharz; Extractivstoff; freie Aepfelsäure; thierische, durch Gallapfeltinctur fällbare Substanz; schwarzgraues Gummi; eigenthümliches Stärkemehl und Faser.

Weiss (Pharm. Centralbl. 1842. 903) beobachtete zuerst, dass in der Raute ein krystallisirbarer Stoff enthalten sei, den er Rutin nannte. Bonntäger (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1845. LIII. 385) hat diese Substanz näher untersucht und dieselbe wegen ihrer, wenn gleich schwachen, aciden Eigenschaften Rutinsäure genannt. Zur Darstellung derselben wird getrocknete und zerschnittene Gartenraute etwa eine halbe Stunde lang mit gewöhnlichem Essig gekocht, die Flüssigkeit ausgepresst und mehrere Wochen lang stehen gelassen. Im Verlaufe dieser Zeit scheidet sich die Rutinsäure, gemengt mit vielen andern Stoffen, theils als Bodensatz, theils in mikroskopischen Krystallen ab. Durch Abdampfen der davon getrennten Flüssigkeit kann man noch etwas mehr erhalten. Die abgesetzte unreine Säure wäscht man mit kaltem Wasser ab, kocht sie dann mit ungefähr der vierfachen Menge reiner, mit 4 Th. Wasser verdünnter Essigsäure aus und filtrirt die Lösung. Nach einigen Tagen scheidet sich der grösste Theil der Rutinsäure wieder krystallinisch aus. Nach dem theilweisen Abdampfen der übrigen Auflösung findet nach einiger Zeit eine neue Absetzung statt. Die sämmtliche erhaltene Säure wird mit kaltem Wasser gewaschen, in der etwa 16fachen Gewichtsmenge siedenden Alkohols gelöst, etwas gute Thierkohle zugemischt und filtrirt. Diese Lösung wird mit etwa $\frac{1}{6}$ Wasser vermischt, der Alkohol ganz davon abdestillirt und der Rückstand mehrere Tage lang an einem kühlen Orte stehen gelassen, während dessen die Säure auskrystallisirt. In der übrigbleibenden Mutterlauge bleibt aber noch sehr viel aufgelöst, daher diese noch durch Abdampfen concentrirt werden muss. Die Absetzung der Säure geht immer nur allmählig und stets um so leichter vor sich, je niedriger die Temperatur ist. Die Ausbeute, die man erhält, ist nur klein.

Die so gereinigte Rutinsäure ist ein schon dem blossen Auge krystallinisch erscheinendes, blass grüngelbes Pulver. Bei 200facher Vergrösserung sieht man, dass es aus concentrisch vereinigten Prismen besteht, die vierseitig und mit sehr spitz aufgesetzten Endflächen versehen zu sein scheinen. Die Säure ist geschmacklos, aber die Alkohollösung reagirt entschieden sauer. Beim Erhitzen an offner Luft schmilzt sie, riecht dabei ungefähr wie erhitzter Zucker und verbrennt mit Flamme. Im Oelbade erhitzt schmilzt sie bei + 180° C. = 144° R. zu einem gelben zähen Liquidum, ohne Wasser zu verlieren. Beim Erkalten erstarrt sie zum Theil krystallinisch. Bei 220° C. = 176° R. sublimirt sich ein kleiner Theil zu gelben Tröpfchen, bei 243° C. = 194,4° R. verkohlt sie. In kaltem Wasser ist die Rutinsäure sehr wenig löslich, löslicher aber in heissem. Ebenso ist sie in kaltem absoluten Alkohol wenig löslich. In kochendem Alkohol von 76 Proc. ist sie leicht löslich. In Aether, selbst in siedendem, ist sie ganz unlöslich. Von den Alkalien wird sie leicht mit rothgelber Farbe aufgelöst; die Lösung färbt sich an der Luft rasch dunkler und die Rutinsäure wird unter Bildung einer braunen huminartigen Substanz zerstört. Die krystallisirte Rutinsäure ist $C^{12}H^8O^8 = C^{12}H^6O^6 + 2HO$. Wenn sich die Säure mit Bleioxyd verbindet, so gehen die 2 At. Wasser weg und 1 At. Bleioxyd wird aufgenommen $\dot{P}b + C^{12}H^6O^6$.

Folia Salviae. *Salveiblätter.*

(Salvia officinalis L. Labiatae.)

Gestielte, lanzettförmige, stumpfe, unausgeschnittene, schwach

Digitized by Google

gekerbte, runzlige, etwas zottige Blätter, von gewürzhaftem Geruche und bitterem, zusammenziehendem Geschmacke. Ein kleiner, im südöstlichen Europa einheimischer Strauch, der bei uns in Gärten angebaut wird. Die Blätter sind einzusammeln, ehe die Pflanze blüht.

Salvia officinalis Linn. *Aechte Salvei.*

Abbild. Plenck 19. Hayne VI. 1. Pl. med. 161. G. u. v. Schl. 39.

Syst. sexual. Cl. II. Ord. 1. Diandria Monogynia.

Ord. natural. Labiatae.

Diese Pflanze, welche als kleiner Strauch in Spanien, Italien, Frankreich, auf den Inseln des Archipelagus, in Dalmatien u. s. w. in bergigen Gegenden wild wächst und 16—20 Jahre dauert, wird bei uns in Gärten gezogen, wo sie recht gut gedeiht. In fettem und beschattetem Sandboden artet jedoch die Pflanze aus; die Blätter werden sehr zahlreich, gross, breit und dunkelgrün, der Geruch derselben wird aber so schwach, dass man sie reiben muss, um sie riechen zu können. Pflanzt man sie auf magern, wo möglich mergelartigen oder steinigen, der Mittagssonne ausgesetzten Boden, so werden die Blätter gleich im folgenden Jahre schmäler, grauer und die ganze Pflanze bekommt einen durchdringenden Geruch. (Wiegmann.)

Der Stengel ist vierkantig, behaart, holzig und breitet sich in viele aufrechte, etwas weissliche Aeste aus. Die Blätter sind sanft anzufühlen und von grünlich-grauweisslicher Farbe. Die Blumen bilden eine einfache lockere Aehre am Ende der Zweige, stehen in zusammengedrängten, wenigblüthigen Quirlen, und jede ist mit einem herzförmigen, spitzen Deckblättchen versehen. Der Kelch ist röhrig, einblättrig, mit 5 sehr spitzen gleichen Zähnen; die Blumenkrone unregelmässig, rachenförmig, einblättrig, zweilippig und oben erweitert.

Die Salvei blüht im Juni bis August.

Es giebt mehrere Abarten dieser Pflanze mit schmalen, gestreiften Blättern, auch mit röthlichen und weissen Blumen.

Das Kraut wird im Mai mit den noch nicht entwickelten Blumen eingesammelt. Der Geruch ist anfangs angenehm, stark gewürzhaft und etwas kampherartig; der Geschmack bitterlich gewürzhaft und ein wenig zusammenziehend. Der Aufguss ist braun, von stark kampherartigem und bitterm Geschmacke. Oxydirte Eisenauflösung färbt den sehr verdünnten Aufguss olivengrün; ist er sehr concentrirt, so lässt sich wegen der Schwärze die Farbennuance weniger unterscheiden.

Nach einer Analyse von Ilisch (Trommsd. J. XX. 2. S. 7) lieferten 6½ Pfund frisches Salveikraut: 1) 2 Pfund 8 Loth dunkelgrünen ausgepressten Saft, bestehend aus *a*) freier Aepfelsäure; *b*) Extractivstoff mit einem besondern thierischen Stoffe und salpeters. Kali 3 Loth; *c*) Gummi 1½ Loth; *d*) grünem Satzmehle 1 Loth, bestehend aus α) grünem Harze 30 Gr. und β) Eiweissstoff 200 Gr. 2) 1 Pfund 12 Loth nach dem Auspressen getrockneten Rückstand, enthaltend: *a*) grünes Harz 5½ Loth; *b*) Extractivstoff ½ Loth und 400 Gr.; *c*) Gummi 1½ Loth und 36 Gr.; *d*) Faserstoff 33 Loth. 3) ätherisches Oel 78 Gr. Gerbesäure ist übersehen.

Von dem ätherischen, kräftig, etwas kampherartig riechenden Oele wurde aus 1 Pfunde trocknen Krautes etwa ½ Quentchen erhalten. Von dem jungen Kraute destillirt ist es grün, bald in Braun übergehend, aus den im Herbste gesammelten Blättern ist es gelb. Nach Proust lässt das spanische Salveiöl

Digitized by Google

beim Verdunsten den achten Theil Salveikampher zurück, der sich jedoch nicht eigentlich wie Kampher verhält.

Die Salvei wird beim innerlichen Gebrauche zur Verminderung der erschöpfenden Schweisse in hektischen Fiebern u. s. w. am besten in einem gesättigten Theeaufgusse verordnet; auch dient sie zu Gurgelwässern, Zahnpulvern etc.

Folia Sennae. *Sennesblätter.*

(Cassia lanceolata Forsk. et Nectoux et Cassia acutifolia Delile. Leguminosae-Caesalpinieae.)

Längliche, stechend spitzige, geaderte, glatte, bleichgrüne Blättchen mit eingebogenem Rande, von eigenthümlichem Geruche und bitterlichem Geschmacke. Sehr oft sind sie gemischt mit den umgekehrtlänglichen (nach der Spitze breiteren), schwach stachelspitzigen Blättchen, von der Cassia Senna Nectoux *et* Jacq., C. obovata *und* obtusata Hayne *entnommen; ferner auch mit der lanzettförmigen, schmalen, 1½ bis* 3 *Linien breiten, 1 bis 1½ Zoll langen, unten fein behaarten Blättchen von der* Cassia Ehrenbergii Bisch. *Seltener werden sie mit den lanzettförmigen, viel längeren, lederartigen, mit langen anliegenden Haaren besetzten Blättern von* Solenostemma Argel R. Br. (Cynachum Argel L.) *gemischt gefunden.*

Zuweilen kommen auch sogenannte indische Sennesblätter im Handel vor, von Cassia acutifolia Delile *genommen, die häutig, lanzettförmig, stachelspitzig, unterhalb fein behaart, viel länger (1 Zoll und darüber lang, 2 bis 3 Linien breit) sind, welche auch anzuwenden erlaubt ist. Die Blättchen werden aus Alexandrien, aus Tripolis und auch aus Ostindien uns zugeführt. Die eingemischten Blattstiele und Balgkapseln (häutige Hülsen) müssen verworfen werden.*

Folia Sennae Spiritu Vini extracta. *Mit Weingeist ausgezogene Sennesblätter.*

Folia Sennae sine resina. *Sennesblätter ohne das Harz.*

Sennesblätter werden mit vier Theilen höchstrectificirten Weingeistes zwei Tage hindurch macerirt, dann ausgepresst und getrocknet.

Cassia lanceolata Forsk. et Nectoux. *Die lanzettblättrige Cassia.*
Synon. C. orientalis Pers.
Abbild. Hayne IX. 41. Pl. med. 345. G. u. v. Schl. 205.
Syst. sexual. Cl. X. Ord. 1. Decandria Monogynia.
Ord. natural. Leguminosae. Trib. Casseiae.

Die lanzettblättrige Cassia wächst in Nubien, im Lande der Barabras. Der Stamm ist staudenstrauchig, aufrecht, vielästig, nicht über 1½ Fuss hoch und mit einer hell graulichbraunen Rinde bedeckt. Die Blätter stehen wechselsweise, sind drei- bis fünfjochig gefiedert, 2—4 Zoll lang; die Blättchen sehr kurz gestielt, fast lederartig, eirund oder auch länglich-lanzettförmig, gegen die Basis

Digitized by Google

ungleichseitig, kurz stachelspitzig, ganzrandig, mit etwas zurückgekrümmtem, dem bewaffneten Auge knorplig erscheinendem Rande, auf beiden Flächen, vorzüglich unterhalb, mit mehr oder weniger kurzen Haaren besetzt. Die Blumen sind gestielt, traubenständig. Die Blumenkrone fünfblättrig; die Kronenblätter blassgelb, umgekehrt-eirund, zugerundet. Die Fruchthülle eine flach zusammengedrückte, fast sichelförmig-elliptische, auf beiden Seiten in der Mitte über den Samen etwas aufgetriebene, aderige, am Rande gelblich-olivengrüne, in der Mitte kastanienbraune, hautartige, zweiklappige, durch Querscheidewände gewöhnlich 4—7- (selten 8-) fächrige Hülse ohne Muss, mit kaum aufspringenden Klappen, 1—1½ Zoll lang.

Cassia acutifolia Delile. *Spitzblättrige Cassia.*

Abbild. Hayne IX. 40. Pl. med. 346.

Wächst in Oberägypten in den Thälern der Wüste südöstlich von Syene (Delile). Der Stamm staudenartig, aufrecht, vielästig, mit einer hellgraulichbraunen Rinde bedeckt, 1½ bis 2 Fuss hoch. Die Blätter wechselsweise stehend, 5—7jochig-gefiedert, 4 bis 7 Zoll lang, die Blättchen kurz gestielt, hautartig, lanzettförmig, gegen die Basis ungleichseitig, gegen die Spitze verschmälert, langstachelspitzig, ganzrandig, dem bewaffneten Auge mit etwas knorpligem Rande, und auf beiden Flächen, vorzüglich unterhalb, mit sehr kurzen Haaren besetzt erscheinend. Der gemeinschaftliche Blattstiel schwach gerinnt, unten fast stielrund, oben stumpf, dreieckig, an der Basis oberhalb mit einer grossen, stark niedergedrückten Drüse, und zwischen jedem Joche der Blättchen mit vier sehr kleinen Drüsen begabt. Afterblätter zwei, blattseitständig, gepfriemt-linienförmig. Die Blumen gestielt, traubenständig. Die Blumenkrone fünfblättrig; die Kronenblätter umgekehrt-eirund, blassgelb. Die Fruchthülle eine flach zusammengedrückte, fast sichelförmig-längliche, auf beiden Seiten in der Mitte über den Samen etwas aufgetriebene, aderige, am Rande olivengrüne, in der Mitte ins Braune übergehende, hautartige, zweiklappige, durch Querscheidewände gewöhnlich 5—7- (seltner 8-) fächrige Hülse ohne Muss, mit kaum aufspringenden Klappen, 1½ bis 2 Zoll lang. Die Samen einzeln, zusammengedrückt, fast umgekehrt-herzförmig, mehr oder weniger rundlich, hell grünlich-eichelbraun.

Die jetzt unter dem Namen ostindische vorkommenden Sennesblätter sind dieselben, die früher von Hagen und nach ihm von Pfaff als mochaïsche oder arabische aufgeführt worden sind. Auch ist die Mutterpflanze von Forskål treffend beschrieben worden, wobei er bemerkt, dass diese Sennesblätter aus der Umgegend von Abu-Arisch alljährlich in grosser Menge nach Dsjida, welches bei Mekka liegt, gebracht werden, und dieselben seien, welche man in Kairo Senna Mekka nenne. Die Pflanze muss also weiter verbreitet vorkommen. Nach Hayne's Meinung können nun diese Sennesblätter auch von den Schiffen in den Seeplätzen des rothen Meeres aufgenommen und nach den ostindischen Besitzungen der Engländer geführt und von dort aus nach Europa geschickt werden, und daher ihr jetziger Name. Für diese Meinung spreche die Bemerkung Nectoux's, nach welcher jene Schiffe, wenn sie die indischen Waaren und den Kaffee von Yemen nach Cossir und Suez bringen, bei nicht voller Ladung Ballen von Sennesblättern mitnehmen. Sie kommen hier in Kisten oder Ballen von 1 bis 200 Pfund, sehr dicht gepackt, an, welches zwar auf einen andern Ort der Verpackung, als den der alexandrinischen, schliessen lässt, aber deswegen noch nicht auf einen andern ihrer Abkunft.

Die jetzt im Handel vorkommenden Sennesblätter lassen sich als folgende Sorten unterscheiden:

Digitized by Google

4) Alexandrinische oder *Senna de la Palte*. Diese Sorte kommt aus Dongola, Kordofan und Darfour nach Kairo und über Alexandrien nach Europa. Sie besteht grösstentheils aus *C. lanceolata* Forsk. und Nectoux, aus *C. obovata* Collad. und *C. obtusata* Hayne (Hayne IX. 42 u. 43. Pl med. 347 u. 348. G. u. v. Schl. 207), gemischt mit den Blättern von *Solenostemma Argel* (*Cynanchum Argel*) (Hayne IX. 38. Pl. med. Suppl. I.), welche letztere bisweilen ⅛ des Ganzen ausmachen; enthält oft Hülsen einer *Indigofera* und der *Tephrosia apollinea* Del. Die Blättchen der *C. obovata* sind drüsicht-gestielt, umgekehrt-eirund, fast zugerundet, stachelspitzig, ganzrandig, auf beiden Flächen, vorzüglich unterhalb, dem bewaffneten Auge mit zerstreuten, kurzen Haaren besetzt erscheinend. Die Blattstielchen drüsicht. Die Blättchen der *C. obtusata* drüsicht-gestielt, länglich-umgekehrt-eirund, gestumpft oder, vorzüglich die obersten, zurückgedrückt und daher gleichsam umgekehrt-herzförmig, sehr kurz stachelspitzig, ganzrandig, auf beiden Flächen, vorzüglich unterhalb, dem bewaffneten Auge mit zerstreuten kurzen Haaren besetzt erscheinend. Die Blattstielchen drüsicht. Von *Solenostemma* sind die Blätter kurzgestielt, lederartig, oval-lanzettförmig und auch, vorzüglich von den kleineren Aesten, linien-lanzettförmig und zuweilen etwas sichelförmig gekrümmt, spitzig, aderig, blassgrün, unterhalb mit hervorragender breiter Mittelrippe; die älteren sind kahl, die jüngeren weichhaarig. Den Namen *Palt-Senna* führt diese Sorte nach einer Abgabe dieses Namens an den Pascha von Aegypten.

2) Tripolitanische Sennesblätter. Kommt aus den Barbareskenstaaten in den Handel, sonst hauptsächlich über Livorno. Sie besteht aus *C. lanceolata* entweder allein, oder mit weniger *C. obovata*, enthält niemals Argelblätter, ist oft aber weniger rein als die vorige und mehr zerstückelt. Wahrscheinlich ist es diese Sorte, welche bisweilen in den Preiscouranten der Droguisten als alexandrinische ohne Argel bezeichnet wird, denn in dieser finden sich immer mehr oder weniger Argelblätter.

3) Aleppische, syrische oder italienische Senna, nicht von einander verschieden. Kommt über Smyrna und Beirut nach Europa und besteht aus *C. obovata* und *C. obtusata* Hayne (*C. Senna* Lam.). Die alte eigentliche italienische Senna war die *C. obtusata* Hayne, welche Pflanze früher dort gebaut wurde, was jetzt nicht mehr der Fall ist, daher sie auch nicht mehr im Handel vorkommt.

4) Mekka- oder Mokka-Senna. Kommt vorzüglich aus Hedschar im peträischen Arabien über Aegypten nach Triest, oder aus den syrischen Häfen nach Europa, besteht aus *C. acutifolia* Del., gemischt mit *C. lanceolata* F. und in neuerer Zeit auch gemengt mit *C. Ehrenbergii* Bischof, einer Art, die derselbe darin gefunden und als neu aufgestellt hat. Diese *C. Ehrenbergii* kommt nicht allein im Grosshandel vor: Martius hat aber eine reine Probe davon erhalten und sie als schmale Sennesblätter von Aleppo beschrieben (Pharm. Centralbl. 1842. 459). Die grösseren ⅜ Zoll breit, bis 1⅝ Zoll lang, die kleineren ⅛ Zoll breit, bis ⅞ Zoll lang. Sie sind kurzgestielt, linien-lanzettförmig, ganzrandig und haben an der Spitze eine kurze Stachelspitze. Unter der Loupe zeigen sie sich auf beiden Seiten mit dichten, kurzen Härchen bedeckt; doch ist bei vielen, vorzugsweise den grösseren Blättern, dieser Ueberzug auf der einen Seite nicht deutlich bemerkbar.

5) Indische oder ostindische Sennesblätter. Kommen aus Ostindien über England nach dem übrigen Europa. Die Sorte ist oft von der Mokka-Senna nicht verschieden und stammt von der *C. acutifolia* Del., und vorzüglich von der schmalblättrigen spitzigen Form derselben, der *C. elongata* Lemaire-Lisancourt, allein ab. Auf welche Weise diese Sennesblätter nach Ostindien

Digitized by Google

gelangen, ist bei Beschreibung der *C. acutifolia* angegeben worden. Es ist jedoch hier noch anzuführen, dass nach ROXBURGH *C. Senna* BURM., Synon. *C. vel Senna obtusa* ROXB., *C. Burmanni* WALL., eine indische Pflanze, ein Surrogat der Sennesblätter liefert, das, als ein kräftiges Mittel, von den Eingebornen häufig gebraucht wird. Die Pflanze wächst in Menge auf trocknen Weiden und an wüsten Stellen, wird aber, da sie flach auf dem Boden liegt, leicht übersehen. (Pharm. Centralbl. 1839. 76.) Nach WIGHT wird die Cultur dieser Cassia nur im Districte von Tenevelli, einer Stadt im Gouvernement von Madras, in einiger Ausdehnung betrieben. Hiernach liesse sich annehmen, dass die seit einigen Jahren im Handel vorkommende, in den Preislisten von London mit dem höchsten Preise verzeichnete Senna von Tinnevelli ein wirklich ostindisches Product sei, indessen sind die schönen, reinen, meistens grossen Blätter, aus welchen diese Sorte besteht, die der *C. acutifolia* DEL., die also gleichfalls auf dem von HAYNE angegebenen Wege nach Ostindien und dann von hier aus nach Europa gelangen.

6) Die kleinen Sennesblätter, *Folia Sennae parva.* Es sind dies oft die zerstückelten und zerkleinerten guten Sennesblätter, durch Staub und viele Stengel verunreinigt, nicht selten aber auch mit ganz fremdartigen zerkleinerten Blättern absichtlich verfälscht. Sie dürfen daher nicht arzneilich angewendet werden. Als absichtliche Verfälschung will man in Frankreich die Beimengung der Blätter des Gerberstrauchs (*Coriaria myrtifolia* L.) gefunden haben, was aber nur bei den kleinen Sennesblättern vorkommen kann, da die ganzen Blätter sich leicht unterscheiden lassen. Die Unterscheidungszeichen sind nach GUIBOURT und FÉE (BUCHN. Repert. XXXI. S. 405) folgende: Die Sennesblätter haben eine einzige zarte Mittelrippe, von welcher 6—8 kleine, äusserst zarte, aber doch sehr deutliche Seitenrippen in gleichen Entfernungen seitwärts auslaufen, die fast gleich lang sind; von ihnen gehen wieder feine Aederchen aus, welche einander begegnen und in einander münden; ihre Farbe ist gelblichgrün, ihr Geschmack fade, nur wenig bitter. Die Blätter von *Coriaria myrtifolia* dagegen haben drei Hauptrippen, eine Mittelrippe nämlich und zwei grosse Seitenrippen, welche aber alle drei unmittelbar aus dem Blattstiele entspringen und sich durch die Länge des Blattes erstrecken; die Mittelrippe läuft durch das Blatt gerade aus und verlängert sich in eine hervorragende Spitze, wodurch sie sich von der Mittelrippe der Sennesblätter unterscheidet, welche nicht hervortritt; die beiden grossen Seitenrippen biegen sich seitwärts gegen den Blattrand, laufen so zwischen diesem und der Mittelrippe durch die Blattscheibe und verlieren sich endlich gegen die Blattspitze hin. Ausserdem sind diese Blätter beträchtlich dicker, brechen leichter, sind mehr grau als grün und auf ihrer Oberfläche etwas marmorirt; ihr Geschmack ist scharf adstringirend. Der Aufguss derselben ist wenig gefärbt, wird durch Gallerte und Brechweinstein reichlich weiss niedergeschlagen, durch Chlorbaryum stark getrübt und giebt mit schwefels. Eisenoxydul einen reichlichen blauen Niederschlag, wogegen der Aufguss der Sennesblätter durch dieses Reagens grün gefärbt, durch die vorigen Reagentien aber gar nicht verändert wird. (Ueber die schädlichen Wirkungen des Gerberstrauchs vergl. GEIGER's Magaz. XXVIII. S. 3, und 1837. Novbr. S. 175; TROMMSD. N. J. XVI. 2. S. 57 und HUFELAND's Journ. IV. April 1829. S. 43.)

Eine andere Verfälschung der Sennesblätter, nämlich mit den Blättchen des Blasenstrauchs (*Colutea arborescens* L.), kann wohl auch nur bei den sogenannten kleinen Sennesblättern stattfinden, sie haben nur mit den Blättchen der *Cassia obtusata* Aehnlichkeit, unterscheiden sich aber von diesen dadurch, dass sie umgekehrt-eirund, an der Spitze zurückgedrückt, oder auch ausgerandet und daher oft fast umgekehrt-herzförmig sind, dass sie an der Basis fast keil-

Digitized by Google

förmig, nicht fast zugerundet, und dass sie gleichseitig sind. Der Aufguss dieser Blätter hat einen gras- oder krautartigen Geruch, einen stark bittern, wenig zusammenziehenden Geschmack, und eine schwach grünlich-gelbe Farbe, die durch Kali nicht verändert wird.

In Nordamerika werden die Blätter der *Cassia marylandica* L. (Pl. med. 349 gebraucht. Die Blättchen sind länglich, stumpf, mit einem feinen Spitzchen (*mucro*), auf der obern Seite dunkelgrün und glatt, auf der untern blass, mit einzelnen zarten Haaren auf den Nerven und am Rande. Sie sollen an Wirksamkeit den alexandrinischen Sennesblättern nicht nachstehen.

In Rücksicht des Einsammelns der Sennesblätter ist im Allgemeinen Folgendes zu bemerken. Man erntet im Jahre zweimal. Die erste Ernte, welche mit dem Aufhören der Regenzeit ihren Anfang nimmt und von dem Ausgange des Juni bis zum Anfange des Septembers dauert, ist die reichste; die zweite, welche im April gehalten wird, ist viel weniger einträglich; das Einsammeln selbst, sowie das Zubereiten, erfordert nicht viel Mühe. Man schneidet die Gewächse ab und trocknet sie auf den Felsen an der Sonne, wozu wenig Zeit erforderlich ist. Hier wird zuweilen schon von den Barabras die *Sénaguebelly* (*Cassia lanceolata*) mit dem *Argel* zusammengemengt, die *Sena-belledy* (*Cassia obovata* oder vielmehr *obtusata*) wird erst in den Niederlagen zu Syene, Darao, Eschneeh, Kenne u. s. w. darunter gemengt, weil die Barabras, die dieser mancherlei üble Wirkung zuschreiben, zu gewissenhaft sind, sie mit in den Handel zu bringen. Der Transport aus Nubien, bis Syene und Darao, wenn sie in Ballen von ungefähr einem Centner gepackt worden, geschieht durch Karavanen mit Kameelen; dann aber gehen sie weiter den Nil hinunter bis Kairo, Boulac und Alexandria, wo die Hauptniederlagen sich befinden. Auch nehmen die Schiffe in den Seeplätzen des rothen Meeres, welche die indischen Waaren und den Kaffee von Yemen nach Cossir und Suez führen, um ihre Ladung voll zu machen, zuweilen Ballen von Sennesblättern mit, was viel weniger kostbar ist als der Transport durch Karavanen.

Der Aufguss der Sennesblätter hat eine gesättigt gelbbraune Farbe, die durch Kali ins Rothbraune verändert wird, einen eigenthümlichen faden, süsslichen Geruch und ähnlichen, wenig bittern Geschmack.

Bouillon-Lagrange's unvollkommene Analyse der alexandrinischen Sennesblätter giebt folgende Bestandtheile an: ätherisches Oel; purgirenden Seifenstoff; purgirendes Harz; Schleim; schleimigen Extractivstoff und Pflanzenfaser.

Auch die Resultate der genaueren Untersuchung von Braconnot sind durch die folgende Arbeit ergänzt worden.

Lassaigne und Feneulle (Trommsd. N. J. VI. 1. S. 149; Berl. Jahrb. XXIV. 1. S. 85) zogen die zerkleinerten alexandrinischen Sennesblätter mit Aether aus, welcher grünes Pflanzenharz (Chlorophyll) und ein fettes Oel aufnahm. Der abgezogene Aether hatte einen schwachen Beigeruch nach Sennesblättern. Die mit Aether ausgezogenen Sennesblätter gaben, mit Wasser destillirt, ein milchiges Destillat, welches den den Sennesblättern eigenen nauseosen Geruch besass. Der dabei erhaltene wässrige Absud hatte eine gelbbräunliche Farbe, einen bittern Geschmack und röthete das Lackmuspapier. Er wurde so lange mit Bleizucker versetzt, als noch ein Niederschlag erschien; der letztere von der Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen, mit etwas Wasser angerührt und dann durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit wurde eingedickt und mit Weingeist übergossen, der Alles bis auf einen weissen Rückstand von äpfels. Kalke löste. Die geistige Lösung war sehr sauer und gab beim Abrauchen keine Krystalle. Hierauf in Wasser gelöst, schlug sie das Kalk- und Barytwasser nieder und erzeugte mit Salpetersäure etwas Oxalsäure

Digitized by Google

und eine Substanz, die durch Zusatz von Kali eine schöne rothe Farbe erhielt. Sie bestand daher aus Aepfelsäure und einem gelben Farbestoffe.

Das bei der vorigen Arbeit erhaltene Schwefelblei wurde mit Weingeist gekocht und aus der Tinctur nach dem Eintrocknen eine braungelbe Masse erhalten, welche sich in Wasser auflöste und aus der mit Alaun versetzten Auflösung durch kohlensaures Natron mit gelber Ocherfarbe niedergeschlagen wurde, die durch Behandlung mit Salpetersäure eine schöne lebhaft rothe Farbe erhielt. Dieser Farbestoff liess sich vermittelst Alauns leicht auf Geweben befestigen. Durch die Flüssigkeiten, welche bei der Niederschlagung mit Bleizucker erhalten worden waren, wurde so lange Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet, als noch ein Niederschlag erschien, dann filtrirt und zum Trocknen gebracht. Dieses Extract wurde mit Weingeist ausgezogen, der eine braune Materie, die aus etwas Schleim und Farbestoff bestand, ungelöst liess. Die weingeistigen Lösungen wurden bis zur Extractdicke abgedampft und dann, um das in denselben befindliche essigs. Kali abzuscheiden, mit Weingeist, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt war, behandelt. Das neu gebildete schwefels. Kali blieb ungelöst am Boden liegen. Das in der Flüssigkeit befindliche Uebermass an Schwefelsäure wurde durch kohlensaures Bleioxyd und das überschüssige Blei wieder durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Auf diese Art wurde nach dem Eintrocknen diejenige Substanz erhalten, welche die abführende Eigenschaft der Sennesblätter besitzt und von den Verfassern den Namen Kathartin erhalten hat. Das Kathartin (Sennastoff) krystallisirt nicht, hat eine röthlichgelbe Farbe, einen eigenthümlichen Geruch, einen bittern, nauseosen Geschmack, ist in Weingeist und Wasser in allen Verhältnissen auflöslich, in Aether unlöslich und zieht die Feuchtigkeit der Luft an. Aus der wässrigen Auflösung fällt Galläpfelauszug und Bleiessig gelbliche Flocken; Jod, Bleizucker, Brechweinstein und der Leim bringen keine Veränderung hervor; durch schwefels. Eisenoxyd wird die Auflösung braun gefärbt und die Kalien machen ihre Farbe dunkler. In einem verschlossenen Gefässe der Hitze ausgesetzt wird diese Substanz zerstört, indem sie in Kohlensäure, Essigsäure, empyreumatisches Oel, Kohlenwasserstoffgas und einen kohligen Rückstand zerlegt wird. Der letztere verbrennt an der Luft, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Werden die Sennesblätter einige Stunden mit Wasser macerirt und die Flüssigkeit filtrirt, so setzt diese beim Aufkochen grüne Flocken von geronnenem Eiweiss ab, und zur Trockne gebracht, entwickelte Schwefelsäure daraus Essigsäure, die darin an Kali gebunden enthalten ist.

Nach dieser Analyse enthalten die alexandrinischen Sennesblätter: grünes Pflanzenharz; fettes Oel; flüchtiges Oel; Eiweiss; Kathartin; gelben Farbestoff; Schleim; Aepfelsäure; äpfels. und weinsteins. Kalk und essigs. Kali.

Die Asche der Sennesblätter enthält basisches kohlens., salzs. und schwefels. Kali, kohlens. und phosphors. Kalk und Spuren von schwefels. Kalk und Kieselerde.

Die *Folliculi Sennae* haben nach Feneulle (Berl. Jahrb. XXVI. 2. 455) eine mit den Sennesblättern ziemlich übereinstimmende Zusammensetzung, sind jedoch von schwächerer Wirkung.

Heerlein (Buchn. Repert. 1843. XXIX. 219) bemerkt über das Kathartin, dass dasselbe ein aus mehreren Bestandtheilen zusammengesetztes Extract sei, worunter sich eine freie Pflanzensäure, ein Salz mit alkalischer Basis und ein brauner Bitterstoff befinde, welches überdem den purgirenden Bestandtheil der Senna nicht enthalte. Von welcher Beschaffenheit derselbe sei, ist jedoch nicht ermittelt worden.

Die Sennesblätter, deren purgirende Eigenschaften schon den arabischen Aerzten bekannt gewesen sind, werden in Pulverform oder zweckmässiger im

Digitized by Google

Aufgusse verordnet. Anhaltendes Kochen ist zu vermeiden, weil dadurch nicht allein die wenigen flüchtigen Theile verloren gehen, sondern auch, wie man annimmt, der purgirende Sennastoff durch Oxydation in ein bauchgrimmenerregendes Harz umgeändert wird. Um diesen auch schon natürlich in den Blättern vorhandenen harzigen Bestandtheil zu entfernen, und die Wirkung derselben zu mildern, sollen sie mit Weingeist kalt ausgezogen werden, was auch die Pharmakopöe aufgenommen hat, wodurch indessen auch etwas von dem wirksamen Bestandtheile verloren geht.

Folia Stramonii. *Stechapfelblätter.*

(Datura Stramonium L. Solaneae.)

Gestielte, eiförmige, gezähnt-buchtige, glatte, sattgrüne Blätter, von betäubendem Geruche. Eine jährige, an Zäunen, Wegen und auf Schutthaufen Deutschlands häufige Pflanze. Die Blätter sind einzusammeln, wenn die Pflanze blüht, und vorsichtig, jedoch nicht über ein Jahr aufzubewahren.

Datura Stramonium Linn. *Gemeiner Stechapfel.*

Abbild. Plenck 96. Hayne IV. 7. Pl. med. 193. G. u. v. Schl. 45.

Syst. sexual. Cl. V. Ord. 1. Pentandria Monogynia.

Ord. natural. Solaneae.

Der Stechapfel oder Tollstechapfel, ursprünglich in Ostindien (nach Andern in Amerika) zu Hause, wurde zuerst in Europa in Gärten gezogen, ist aber seit mehreren Jahrhunderten einheimisch geworden.

Aus einer senkrechten, fast spindelförmigen, einjährigen, weissen, mit Fasern besetzten Wurzel erhebt sich ein aufrechter, fast stielrunder, dichotomisch getheilter Stengel von 2—4 Fuss Höhe, glatt und kahl. Die Blätter gross, gestielt, eirund, buchtig-gezähnt, spitz, geadert, kahl, unterhalb blässer mit erhabenen Adern. Die Blumen einzeln, gestielt, in den Astachseln. Der Kelch einblättrig, röhrig, etwas bauchig, 5eckig, 5zähnig, kahl, abfallend bis gegen die Basis, der untere Theil bleibend, 5eckig, 5rippig, anfangs ausgebreitet, nachher zurückgeschlagen. Krone einblättrig, weiss, trichterförmig mit walzenartiger, nach oben etwas 5kantiger Röhre, die in einen 5kantigen, 5faltigen, 5zähnig zugespitzten Saum übergeht. 5 Staubfäden in der Röhre sitzend, aus ihr hervorragend. Frucht: eine länglich-rundliche, fast 4seitige, 2furchige, stachliche, 4klappige, 4fächrige, gegen die Spitze nur 2fächrige Kapsel, mit zahlreichen, nierenförmigen, dunkelbraunen Samen, die an den von der Scheidewand aus in die Mitte des Faches hineinragenden Mutterkuchen angeheftet sind.

Die Pflanze blüht vom Mai bis September, und scheint schon durch ihr Ansehen etwas Warnendes zu verrathen; kein Thür rührt sie an, und die Bienen sollen sterben, wenn sie auf die Blumen fliegen.

(Ueber die Arten der Gattung *Datura*, von Bernhardi in Trommsd. N. J. XXVI. 1. 1833. S. 148.)

Promnitz (Berl. Jahrb. XVI. S. 177) erhielt aus dem ausgepressten Safte der Blätter, ausser den gewöhnlichen Bestandtheilen, eine bedeutende Menge krystallisirten Salpeters, und aus den Samen ein klares, grünlichgelbes Oel ohne Geruch und Geschmack. Brandes (Buchn. Repert. VIII. S. 1) unterwarf die Samen einer ausführlicheren Analyse und fand als Bestandtheile: Blattgrün; butterartiges Fett; schwerflüssiges Oel; Wachs; in Aether unlösliches Harz; Extractiv-

Digitized by Google

stoff; Zucker; Gummi; Pflanzenschleim; stickstoffhaltige, in Alkohol unlösliche Materie; Pflanzeneiweiss; Extractabsatz; Pflanzenfaser; mehrere äpfelsaure und phosphorsaure Salze; und eine eigene Pflanzenbase, Daturin, welche letztere jedoch wirklich erst später von GEIGER (Annal. d. Pharm. 1833. VII. S. 272) dargestellt worden ist, und zwar durch eine ähnliche Verfahrungsweise, wie das Hyoscyamin. Die Ausscheidung gelingt leichter, weil Daturin mehr Neigung zum Festwerden zeigt. Die zerstossenen Samen müssen aber anhaltend mit heissem Alkohol behandelt werden, weil sonst der grösste Theil Daturin in ihnen zurückbleibt. Aus den Blättern gelingt die Darstellung nur sehr schwierig.

Das Daturin krystallisirt aus der mit Wasser vermischten weingeistigen Lösung in ausgezeichneten, farblosen, stark glänzenden Krystallen, die aus zusammengewebten Prismen bestehen. Bei Ausfällung mit Alkali bildet es weisse Flocken, welche sich zu zähen, wachsähnlichen Klumpen zusammenballen. In völlig reinem Zustande ist es geruchlos, das unreine aber hat einen widrigen Geruch. Es schmeckt bitter, scharf und tabaksähnlich. Eine kleine Menge davon ins Auge gebracht, bewirkt eine lange anhaltende Erweiterung der Pupille. Es reagirt stark alkalisch, verändert sich nicht in der Luft, schmilzt bei der Siedhitze des Wassers zu einem farblosen Oele, welches auf dem Wasser schwimmt. In stärkerer Hitze sublimirt es sich in weissen, beinahe geruchlosen Wolken und lässt sich bei vorsichtiger Erhitzung fast ohne Rückstand sublimiren. Durch eine zu hohe Temperatur wird es sogleich zersetzt. Es wird von 280 Th. kalten und 72 Th. kochenden Wassers aufgelöst; die Lösung wird beim Abkühlen trübe, wiewohl sich daraus nichts absetzt. Es erfordert 3 Th. kalten Alkohols zur Auflösung und bleibt nach Abdunstung des Alkohols als eine glasartige Masse zurück. Von Aether bedarf es 24 Th., und bleibt hier als eine durchscheinende Masse zurück, die sich allmählig in Krystalle verwandelt. Durch Salpetersäure oder Schwefelsäure wird es nicht gefärbt. Mit den Säuren giebt es neutrale, leicht krystallisirbare Salze, welche scharf und bitter schmecken und sich in Wasser und Alkohol auflösen. Das Daturin und seine Salze sind giftig.

*Folia Theae. *Thee.*

Thea Sinensis RICH. *Chinesischer Thee.*
Abbild. HAYNE VII. 28. 29. Pl. med. 426. 427. 428.
Syst. sexual. Cl. XIII. Ord. 1. Polyandria Monogynia.
Ord. natural. Theaceae MIRB.

Der Thee, dessen Gebrauch in China sich ins höchste Alterthum zu verlieren scheint, wurde zuerst im Anfange des 17. Jahrhunderts von den Holländern, als der einzigen europäischen Nation, welcher damals die Häfen von China und Japan offen standen, nach England gebracht, wo er jedoch bis zum Jahre 1650 nur wenig bekannt blieb. Erst gegen das Jahr 1660 wurde in den Kaffeehäusern auch Thee geschenkt. Im Jahre 1664 machte die ostindische Compagnie dem Könige von England ein Geschenk von 2 Pfund und 2 Unzen Thee, und erst im Jahre 1667 gab diese Compagnie ihrem Agenten einen Auftrag auf 100 Pfd. des besten Thees. Jetzt beläuft sich der Verbrauch in Grossbritannien und Irland, ohne die Colonien, auf 28,000,000 Pfd. (Vergl. RITTER in den Annal. d. Pharm. 1833. VI. S. 88 und Berl. Jahrb. d. Pharm. 1834. XXXIV. I. S. 90).

Der Theestrauch ist in China, Japan und in den benachbarten Ländern einheimisch, wird aber auch vielfach angebaut. Den neuesten Nachrichten zufolge findet er sich auch an der Ostgränze der britischen Besitzungen in Indien, auf den Gebirgen von Manipour. Er ist ferner nach Java verpflanzt worden, und

Digitized by Google

es ist schon eine ziemlich grosse Menge des in Java bereiteten Thees, dem chinesischen Thee nicht nachstehend, in den Handel gebracht worden. Sich selbst überlassen erreicht er eine Höhe von 25—30 Fuss, angebaut aber wird er selten über 5—6 Fuss, bei uns $2\frac{1}{2}$—3 Fuss hoch. Er trägt abwechselnde, kurzgestielte, völlig glatte, eirunde, längliche, am Ende etwas zugespitzte, ungefähr 2—3 Zoll lange und zollbreite Blätter, welche steif und lederartig, am Rande sägeartig gezähnt, etwas glänzend und dunkelgrün sind. Die der jungen Triebe erscheinen zart und schwach behaart. Die weissen gehäuften Blüthen stehen auf glatten, nach dem Ende zu verdickten, 4—5 Linien langen Stielen zu 3—4 in den Blattachseln. Der Kelch ist sehr kurz, mit 5 eiförmig-zugerundeten stumpfen Abschnitten. Die Krone ist weit grösser als der Kelch, und aus 5, 6 oder einer grösseren Anzahl etwas ungleichen, rundlichen Blättchen zusammengesetzt. Die äusserst zahlreichen Staubfäden, ungefähr 100, sind etwas kürzer als die Krone. Die Frucht ist eine dreihäusige Kapsel; jedes der Gehäuse enthält einen, seltener zwei Samen. Der Strauch ist erst zum Einsammeln der Blätter brauchbar, wenn er 3 Jahre alt ist; hat er 7 oder höchstens 10 Jahre erreicht, so haut man den Stamm ab, damit er neue Sprösslinge treibe, die alsdann sehr reiche Lesen geben. Bei dem Einsammeln werden die Blätter einzeln abgepflückt.

Linné gab an, dass die verschiedenen Theesorten des Handels von 2 Pflanzen, nämlich von *Thea Bohea* und *Th. viridis* gesammelt werden, und Hayne fügte noch die von Aiton als Varietät aufgeführte *Th. stricta* als eine eigene Art hinzu, so dass diese 3 Pflanzen als die Mutterpflanzen der verschiedenen Theesorten von Hayne beschrieben werden. Decandolle, Richard und A. behaupten dagegen, dass diese Arten nur als Abarten einer Pflanze anzusehen seien, und dass die verschiedene Beschaffenheit der Theesorten allein von der Zeit des Einsammelns und von der verschiedenen Behandlung abhängig sei. Dagegen führt Dr. Abel an, wie er von Personen, die mit der chinesischen Bereitungsart des Thees vollkommen vertraut waren, gehört habe, dass von *Th. Bohea* wie von *Th. viridis* der grüne und der schwarze Thee des Handels bereitet werden könne, dass man aber der Pflanze mit breiten dünnen Blättern zur Fabrikation des grünen Thees den Vorzug gebe. Dieses stimmt mit den dem Dr. Hooker, der ebenfalls *Th. viridis* und *Th. Bohea* nicht blos als Abarten, sondern als verschiedene Pflanzen ansieht (Pharm. Centralbl. 1834. S. 29), zugegangenen Nachrichten und mit dem überein, was Pigou, auf die Autorität der Chinesen gestützt, mitgetheilt hat, dass nämlich *Bohea* als *Heyson* und *Heyson* als *Bohea* getrocknet werden könne. Reeves (Froriep's Notizen. 1834. Decbr. No. 924), der bei seinem langen Aufenthalte in China der Naturgeschichte grosse Aufmerksamkeit gewidmet hat, drückt seine Verwunderung darüber aus, dass Jemand, der den Unterschied in der Farbe eines Aufgusses auf schwarzen und auf grünen Thee gesehen hat, nur einen Augenblick glauben könne, dass beide von derselben Pflanze herrühren und nur anders präparirt seien, zumal da sie in ganz verschiedenen Districten cultivirt würden. Die chinesischen Theefabrikanten könnten, ihrem eigenen Geständnisse zufolge, nicht schwarzen Thee in grünen und umgekehrt verwandeln, und Reeves erklärt den Mangel an Uebereinstimmung in den Nachrichten dadurch, dass in der Provinz Canton eine Art Thee mit blassen Blättern gebaut werde und dass dieser Thee sich färben und so zu verschiedenen Sorten grünen Thees zubereiten lasse, welcher Betrug sich durch Uebergiessen mit Wasser entdecken lasse. Auch nach der Botanik der Chinesen sollen mehrere Arten und Varietäten der Theestaude existiren. Auf die Qualität des Thees ist ferner der Boden, auf welchem die Theestaude gebaut wird, von Einfluss, und die Chinesen unterscheiden die verschiedenen Hügel.

Digitized by Google

auf welchen der Thee wächst, eben so, wie wir die Weinberge unterscheiden. (Vergl. KLAPROTH und ABEL REMUSAT in BUCHN. Repert. XXIX. S. 442). Nach MULDER (POGGEND. Annal. 1838. XLIII. S. 464 und 622) hängt der Unterschied der verschiedenen Theesorten zuerst von der verschiedenen Zeit ab, in welcher man die Blätter pflückt. Dieses geschieht in China in Zwischenräumen von 3 Monaten. Erst pflückt man die kaum entwickelten Blättchen, dann die halb ausgewachsenen und endlich die ganz vollständigen. Die untern Blätter des Stengels werden für sich aufbewahrt. Zuweilen pflückt man alle Blätter zugleich und erhält dann eine mittelmässige Sorte. Die gepflückten Blätter müssen noch an demselben Tage getrocknet werden, weil sie sich sonst schwärzen. Der Hauptunterschied wird aber durch die verschiedene Trocknungsweise der Blätter bedingt. Zuweilen taucht man die Blätter erst eine halbe Minute in heisses Wasser, hernach werden sie in eiserne Gefässe gethan, geröstet, auf eisernen Platten getrocknet und dabei mit der Hand gerollt. Geschieht dies Trocknen bei mässiger Wärme, so erhält man grünen Thee, bei grösserer Hitze und stärkerem Dörren schwarzen Thee. Gute Sorten werden abwechselnd erkalten gelassen, zusammengerollt und dann wieder erhitzt, was man bei den bessern Sorten 4 bis 5 Mal wiederholt, wobei die Gefässe stets gereinigt werden, damit durch die anklebenden Säfte des Thees die Blätter ihre Farbe nicht verlieren. Auch das Rollen bewirkt einen Unterschied in den Theesorten. Es ergiebt sich nun leicht, in wie fern auch die Aufgüsse der verschiedenen Theesorten verschieden sein müssen. Die durch die Erhitzung bedingte theilweise Verwandlung des ätherischen Oels in Harz würde es sonach erklären, warum ein wässriger Aufguss von schwarzem Thee beim Erkalten sich trübt, während der Aufguss des grünen Thees klar bleibt. — Die Aufgüsse sowohl des grünen als des schwarzen Thees geben mit Eisenvitriol schwärzlich-olivengrüne, beim Stehen schwarzwerdende Niederschläge. Beide Aufgüsse zur Trockne abgedampft und destillirt geben Theïnkrystalle im Retortenhalse, während das empyreumatische Destillat Pyrogallussäure enthält. (Ueber Theebau und Theebereitung vergl. GEIGER'S Magaz. 1829. Novbr. und Decbr. S. 203).

Ist der Thee auf die angegebene Weise zubereitet und vollkommen getrocknet, so wird er, bevor man ihn in Schachteln oder Kisten verpackt, durch Tincturen von andern Pflanzenstoffen wohlriechend gemacht, wozu sich die Chinesen der Blüthen von *Olea fragrans* (Pl. med. 213.), der *Camellia Sasangua* THUNB., vielleicht auch der seit einigen Jahren in unsern Gärten eingeführten Theerose bedienen. Die Theekisten werden dann mit den Blättern einer noch nicht gehörig gekannten Pflanze ausgelegt.

Die im Handel vorkommenden Theesorten, sowohl die chinesischen als die javanischen, werden in 2 Classen eingetheilt, in die grünen und schwarzen Theesorten. Die grünen Theesorten sind: Haysan, Uxin, Joosjes, Schin, Tonkay, Songlo. Die schwarzen Theesorten sind: Congo, Pecco, Souchon, Kampon, Bohne, Caper-Congo. Ein Verzeichniss der Theesorten aus einer chinesischen Tributliste von ENDLICHER findet sich in BUCHN. Repert. 1845. XXXIX. 88. Der sogenannte Ziegelthee oder Tafelthee der Mongolen (Annal. d. Pharm. 1836. XIX. S. 229) besteht aus den alten, gröberen, verdorbenen und ungereinigten Blättern und Stielen des Theestrauchs, womit aber noch die Blätter von einigen andern Sträuchern und Bäumen gemischt werden. Diese werden mit Blut von geschlachteten Schafen und Hornvieh oder vielmehr wahrscheinlich blos mit dem Eiweisse aus demselben vermengt, wodurch dieser Thee eine nährende Eigenschaft erhält, und dann in länglich viereckige Formen gepresst und in Oefen getrocknet. Von dieser Form hat der Thee den Namen.

Digitized by Google

An verschiedenen Orten der Erde werden statt des eigentlichen Thees verschiedene Gewächse gebraucht, von denen Don (Dingl. Polytechn. Journ. XVIII. 4. S. 488) eine Uebersicht gegeben hat. Der berühmteste Thee in Südamerika ist der Paraguaythee, Maté, der von *Ilex paraguariensis* St. Hilaire gesammelt wird. Derselbe enthält, wie Stenhouse gezeigt hat, wie der chinesische Thee, Thein, jedoch nur in unbedeutender Menge, woran die unzweckmässige Behandlung der Blätter in Paraguay ohne Zweifel die grösste Schuld hat. *Cassine Congonha* Mart. ist nicht, wie man sonst angenommen hat, dieselbe Pflanze, und der von ihr gesammelte Thee ist den falschen Matés beizuzählen. Der Theeaufguss soll berauschend wirken. (Ueber das chemische Verhalten s. Trommsdorff in Annal. d. Pharm. 1836. XVIII. S. 89). In Mexico und Guatemala bedient man sich der Blätter der *Psoralea glandulosa*, in Neugranada der *Alstonia theaeformis* Mut. (*Symplocos Alstonia* Humb. et Bonpl.), welche einen dem chinesischen ähnlichen Thee giebt. In Nordamerika sind *Gaultheria procumbens* L., *Ceanothus americanus* L. und *Ledum latifolium* L., Thee von Labrador, von Newjersey- und St. Jamesthee, gebräuchlich. In Neuholland geben die Blätter der *Correa alba* L. und die des *Leptospermum Thea* L., in Neuseeland *Smilax glycyphylla* und *Ripogonum scandens* gute theeartige Getränke.

Chemisch ist der Thee untersucht worden von Frank, welcher in 2 Unzen desselben fand: 5 Drachmen 32 Gran Gerbestoff; 37 Gran Gummi; 55 Gran Kleber und 8 Drachmen 42 Gran Faserstoff. Oudry (Froriep's Notizen. 1827. April XVII. 5. S. 70) stellte dann aus dem Thee eine krystallisirte neutrale Substanz dar, die er Theine nannte. Mulder (a. a. O.) hat eine vollständige Analyse des Thees unternommen und folgende Bestandtheile gefunden:

	Chinesischer		Javanischer	
	Haysan	Congo	Haysan	Congo
Aetherisches Oel	0,79	0,60	0,98	0,65
Chlorophyll	2,22	1,84	3,24	1,28
Wachs	0,28	0,00	0,32	0,00
Harz	2,22	3,64	1,64	2,44
Gummi	8,56	7,28	12,20	11,08
Gerbestoff	17,80	12,88	17,56	14,80
Thein	0,43	0,46	0,60	0,65
Extractivstoff	22,80	19,88	21,68	18,64
Extractabsatz	—	1,48	—	1,64
Extract, durch Salzsäure ausgezogen	23,60	19,12	20,36	18,24
Pflanzeneiweiss	3,00	2,80	3,64	1,28
Pflanzenfaser	17,08	28,32	18,20	27,00
	98,78	98,30	100,42	97,70
Salze im Obigen inbegriffen	5,56	5,24	4,76	5,36

Nach mehrmaligem Trocknen bei + 80° R. hatten alle 4 Sorten den Theegeruch eingebüsst und an flüchtigem Oele und Wasser zusammen verloren: 4,44 — 4,48 — 4,00 und 3,88.

Zur Ausziehung wurden nach einander Aether, Alkohol, Wasser, Salzsäure und Kali bis zur vollständigen Erschöpfung der Theeblätter angewendet, das flüchtige Oel aber durch Destillation einer grösseren Menge Thee mit Wasser und Kochsalz erhalten.

Das ätherische Oel ist die Ursache des Geruchs und zum Theil der Wirkungen des Thees, doch ist hierbei auf die riechenden Zusätze Rücksicht zu nehmen, deren oben Erwähnung geschehen ist. Das Theeöl ist leichter als Wasser, citrongelb, erstarrt sehr leicht, riecht und schmeckt (jedoch ohne Zusammenziehendes) nach Thee und wirkt betäubend. An der Luft wird es leicht verharzt.

Digitized by Google

Das Thein, von Oudry zuerst aus dem Thee dargestellt, ist, wie schon bei *Fabae Coffeae* angegeben worden, völlig gleich mit dem Coffein und Guararin; dieselbe krystallinische Substanz findet sich in den Kaffeebohnen, in dem Guarano, in dem chinesischen und dem Paraguay-Thee, und steht dem Theobromin aus den Kakaobohnen wenigstens sehr nahe. Aus dem Thee kann es auf verschiedene Weise dargestellt werden. Nach Stenhouse (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1843. XLV. 366.) wird der Theeaufguss durch essigsaures Bleioxyd im geringen Ueberschusse niedergeschlagen, wodurch das Thein nicht gefällt wird, die Flüssigkeit von dem Niederschlage abfiltrirt, abgedampft, und der trockne Rückstand im Sandbade, oder besser im Mohr'schen Apparate (siehe *Acidum benzoicum*), einer gelinden langsamen Sublimation unterworfen. Er erhielt von den verschiedenen Theesorten 4 bis 4½ Proc. Thein. Diese Verfahrungsweise ist zwar im Allgemeinen anwendbar, wenn man Pflanzentheile überhaupt auf Theingehalt untersuchen will, aber die Ausbeute fällt zu gering aus. Nach Peligot (Journ. f. prakt. Chem. 1843. XXX. 444.) wird der Thee heiss infundirt, die Infusion mit basisch-essigsaurem Bleioxyde, und dann mit Ammoniak gefällt, zuletzt mit Schwefelwasserstoff verhandelt, filtrirt und zur Krystallisation abgedampft. Man reinigt die ersten Krystalle durch Umkrystallisiren aus Wasser, und bedient sich dann ihrer Mutterlauge zum Auflösen der folgenden, durch weiteres Abdampfen der ersten Flüssigkeit erhaltenen Krystalle, wodurch man den wenigsten Verlust erleidet. Dadurch erhielt Peligot aus Poudre à canon-Thee 3,84 Proc. krystallisirtes Thein. Die Mutterlauge, welche nach gelindem Abdampfen keine Theinkrystalle mehr giebt, eine syrupähnliche Flüssigkeit bildend, enthält noch Thein, und dieses wurde von Peligot durch Ausfällen mit einer Gerbesäurelösung von bestimmter Stärke bestimmt, wodurch die Menge des Theins im Pourdre à canon im ursprünglichen Zustande auf 5,84 Proc., und vorher bei + 110° C. getrocknet, auf 6,21 Proc. Thein gesteigert wurde.

Peligot bestimmte dann noch den Stickstoffgehalt der ganzen Theeblätter, und fand 6,40 bis 6,58 Procent, eine Menge, die weit beträchtlicher ist, als in irgend einer der bisher analysirten Pflanzen. Hieraus folgt die Existenz von 20 bis 30 Procent stickstoffhaltiger Substanzen. An Wasser geben die Theeblätter 38 bis 47 Procent darin auflöslicher Substanzen ab, worin 4,35 bis 4,70 Procent Stickstoff enthalten sind. Da nun das Thein 29 Procent Stickstoff enthält, so müssen im Poudre à canon 7,4 Procent Thein enthalten sein, welche Zahl sich der wirklich aus dem Aufgusse erhaltenen Menge nähert. Die Theeblätter enthalten aber mehr Stickstoff, als dem Theingehalte derselben entspricht. Kocht man die durch Infusion erschöpften Theeblätter mit Wasser, welches $\frac{1}{10}$ Kali enthält, und fällt man den braunen Auszug durch verdünnte Schwefelsäure oder Essigsäure, so erhält man einen reichlichen Niederschlag, der 8,45 bis 9,93 Procent Stickstoff enthält. Alkohol und Aether ziehen daraus eine grüne Substanz aus, welche eine fette Säure enthält; dann lässt sich noch Pectin ausziehen. Der Rückstand verhält sich, nach Peligot, ziemlich wie Casein, welches in dem Blatte an Gerbestoff gebunden zu sein scheint, und nur durch Alkalien ausgezogen werden kann. Die Blätter enthalten 10 bis 20 Procent davon, und selbst nach mehrmaliger Behandlung mit verdünnter Kalilösung enthält der Rückstand immer noch 2,73 Proc. Stickstoff.

Den Gerbestoff des Thees isolirt man, wenn man das Infusum mit essigsaurem Bleioxyde fällt, den beim grünen Thee hellgelben, beim schwarzen Thee bräunlichgelben Niederschlag mit heissem Wasser auswäscht, und ihn durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Bis auf die dunklere Farbe verhalten sich die erhaltenen Gerbestofflösungen von beiden Sorten gleich, und aus den mit mehreren Arten schwarzen und grünen Thees und mit Assaa-Thee mit ganz gleichem

Digitized by Google

Erfolge angestellten und wiederholten Versuche ergiebt sich, dass die Theeblätter ausser einer besonderen, Eisenoxydulsalze blaulichschwarz fällenden Gerbestoffart stets eine kleine aber constante Menge fertig gebildeter Gallussäure enthalten, von welcher demnach die unter den empyreumatischen Destillations-Producten aus den zur Trockne abgedampften Theeaufgüssen oben aufgeführte Brenz- oder Pyrogallussäure abzuleiten ist.

Die besten grünen Theesorten enthalten den meisten Gerbestoff (bei den schwarzen scheint ein Theil desselben durch die Hitze verändert worden zu sein); je mehr Gummi zugleich vorhanden ist, um das Herbe einzuhüllen, desto angenehmer ist der Thee. Das Gummi stimmt fast gänzlich mit dem Mimosengummi überein. Es ist wesentlich als Einhüllungsmittel des Gerbestoffs, und hindert die schnelle Ausziehung des letzteren durch Wasser, daher bei einem gummireichen Thee auch noch die späteren Auszüge viel Gerbesäure enthalten. Von gutem Thee enthält der erste Aufguss hauptsächlich das Oel, der zweite Gerbesäure und Gummi; lässt man beide einige Minuten zusammen stehen, so wird die beste Mischung erreicht. Das Wasser muss kochend heiss aufgegossen werden.

Fast sämmtlicher Thee wird jetzt schon in China verfälscht, indem man ihm durch fein gepulvertes Berlinerblau, Gips u. s. w. eine angenehme blaugrüne Farbe giebt. (Buchn. Repert. 1844. XXXVI. 209.)

Folia Toxicodendri. *Giftsumachblätter.*

(Rhus radicans L. Verniceae.)

Dreizählige Blätter, mit eiförmigen, lang zugespitzten, ausgeschweiften, schwach gekerbten oder bisweilen eingeschnittenen, ziemlich glatten Blättchen. Ein im nördlichen Amerika einheimischer Strauch, der bei uns in Gärten angebaut wird. Die Blätter müssen in den Monaten Juni und Juli eingesammelt, nicht mit blossen Händen angefasst, und vorsichtig aufbewahrt werden.

Rhus radicans Linn. *Der wurzelnde Sumach.*

Abbild. Plenck 235. Hayne IX. 1. Pl. med. 353. 354. G. u. v. Schl. 484.

Syst. sexual. Cl. V. Ord. 3. Pentandria Trigynia.

Ord. natural. Verniceae.

(Vergl. Berl. Jahrb. XIX. 1818. S. 35).

Die beiden Linné'schen Arten, *Rhus radicans* und *Rh. Toxicodendron*, werden von den Neueren in eine einzige vereinigt, indem der Unterschied ausschliesslich darin liegt, dass das *Rhus radicans* glatte Blättchen hat, diese aber bei *Rh. Toxicodendron* unten behaart sind.

Der Giftsumach wächst in Canada, Virginien, Carolina und wird 3—4 Fuss hoch; bisweilen soll er eine Höhe von 20—30 Fuss und sein Stamm eine Dicke von fast 4 Zoll im Durchmesser erreichen, indem seine wurzelnden Stengel und Aeste, sobald sie einem Baume begegnen, sich an dem Stamme desselben durch kleine Seitenwurzeln festhalten und umschlingen, sich in viele Aeste zertheilen und gleich unserm Epheu bis zu den Gipfeln der Bäume steigen. Er wird zu den gefährlichsten Giftpflanzen gezählt.

Die Wurzel ist holzig, seitwärts treibend, röthlich und hat wenige Fasern. Der holzige Stamm ist dünn, wurzelnd, ästig, oft gebogen und lässt sich brechen. Die Rinde desselben ist graubraun und die der jüngern Zweige grünlich.

Digitized by Google

etwas gestreift und gefleckt. Die runden, gefurchten, feinbehaarten Aeste stehen wechselsweise, sind lang, fein, selten gezweigt und tragen nur an den jährigen Trieben Blätter und Blüthen. Die Blätter sind abwechselnd, langgestielt, abstehend, dreizählig, die Blättchen fast 3 Zoll lang, oben dunkelgrün, unten blassgrün, schief-eiförmig-zugespitzt, das mittlere länger gestielt. Gewöhnlich finden sich 4—5 Blätter an den jährigen Trieben. Die kleinen, gelbgrünlichen Blumen bilden in den Blattwinkeln kurze, ästige Rispen. Gewöhnlich findet man Zwitterblumen, besonders bei den cultivirten; zuweilen sind die Geschlechter ganz getrennt, oft auch gemischt.

Die Pflanze blüht im Juni, Juli und August.

Der Giftsumach enthält in allen seinen Theilen einen weisslichen, harzigen und äusserst scharfen, schwarzfärbenden Saft. Die Schärfe dieser Pflanze ist wohl, zum Theil wenigstens, flüchtiger Natur, da schon die Ausdünstungen jene Wirkungen hervorbringen, welche noch unfehlbarer bei Berührung, und besonders beim Abpflücken der Blätter, wobei wahrscheinlich die Bläschen, welche die giftige Schärfe einschliessen, zerrissen werden, sich zeigen. Diese bestehen in einer ganz eigenthümlichen Ausschlagskrankheit, welche mit den hitzigen Ausschlagskrankheiten die grösste Aehnlichkeit hat. Diese Krankheit beginnt mit einem Jucken, das gewöhnlich erst einige Stunden, ja selbst einige Tage nach der Berührung, oder nachdem man sich den Ausdünstungen ausgesetzt hat, eintritt, worauf Blasen, Entzündung der Haut, Aufschwellen des Körpers folgen, und diese Krankheit kann selbst lebensgefährlich werden. Diese Wirkungen der flüchtigen Schärfe hat Krüger (Archiv für die Pharmacie von Schaub und Pierenbring. 1802. S. 264) an sich selbst erfahren, und dabei bemerkt, dass die Ausdünstung und Berührung der Blätter bei heiterm Wetter und hellem Sonnenscheine gefahrlos, bei trübem, regnigem Wetter und gegen Abend vorzüglich gefährlich sei. Schwarze Flecken bekam Krüger jedesmal an den Händen, mit welchen er die Blätter gepflückt hatte, auch wenn die eigentliche Ausschlagskrankheit wegblieb. Dr. Hunold zu Cassel (ebend.) sah im nordamerikanischen Kriege die Folgen von den Ausdünstungen des Giftsumachs an Soldaten, welche um ein Feuer gelagert gewesen waren, das zum Theil durch grünes Reisig vom Giftsumach unterhalten worden war; kein einziger Mann blieb verschont.

Achard's Versuche (Crell's Annal. 1787. I. S. 387 und 494) geben keinen Aufschluss über die Natur der Schärfe. Der aus den Blättern ausgepresste Milchsaft erschien grün und trübe, klärte sich aber durch Absetzung des gewöhnlichen grünen Satzmehls nach 24 Stunden vollkommen auf. Dieser Saft hat einen starken und widrigen Geruch, der mit dem Geruche kleingehackter Blätter von grünem Kohle die meiste Aehnlichkeit hatte. Der zur dicken Syrupsconsistenz abgerauchte Saft hatte allen Geruch verloren. Der Saft selbst röthete die Lackmustinctur nicht; durch salpetersaures Silber wurde ein reichlicher, erst weisser, dann aber auch an einem finstern Orte schwarz werdender und durch salpetersaures Quecksilber ein gelber Niederschlag darin hervorgebracht.

Ausser dem flüchtigen Stoffe enthalten die Blätter des Giftsumachs besonders Gerbestoff, Gallussäure, Stärkemehl, Schleim, wahrscheinlich auch Harz. Eine genaue Untersuchung fehlt noch.

Der Giftsumach wird in Pulverform, im Aufgusse, in der geistigen Tinctur, auch wohl im Extracte verordnet.

Folia Trifolii fibrini seu aquatici. *Fieberkleeblätter. Bitterkleeblätter.*

(Menyanthes trifoliata L. Gentianeae.)

Dreizählige Blätter, mit fast sitzenden, länglichen, stumpfen, leicht

Digitized by Google

gekerbten, glatten, lebhaft grünen Blättchen, von bitterm Geschmacke. Eine an feuchten Orten häufige Pflanze Deutschlands; die Blätter sind in den Monaten Mai und Juni einzusammeln.

Menyanthes trifoliata LINN. *Dreiblättrige Zottenblume. Fieberklee.*
Abbild. PLENCK 87. HAYNE III. 14. Pl. med. 204. G. u. v. SCHL. 93.
Syst. sexual. Cl. V. Ord. 1. Pentandria Monogynia.
Ord. natural. Gentianeae.

Diese schöne Wasserpflanze wächst häufig in Morästen, an den Rändern der Teiche und Seen, auf nassen Wiesen u. s. w. Aus der wagerechten, gegliederten, an den Knoten Wurzelzasern treibenden Wurzel entspringen anfangs niederliegende, fast kriechende, runde, 1 — 1½ Fuss lange Stengel, die meistens in zwei langgestielte, aufrechte Blätter und einen seitenständigen schaftartigen Blüthenstengel endigen. Die Blattstiele rund, am Grunde verbreitert, scheidenartig, von mehrern scheidenartigen häutigen Schuppen umgeben; die Blätter aus 3 sitzenden, länglichen, stumpfen, ganzrandigen Blättchen zusammengesetzt. Der Blüthenstengel trägt an der Spitze eine aufrechte Traube und ist länger als die trichterförmige Krone, mit tief fünfspaltigem Saume, dessen Lappen auf der innern Fläche weisszottig sind. Frucht; eine zweiklappige, einfächrige Kapsel, vom Kelche unterstützt, vom Griffel gestachelt; zahlreiche Samen am Wandmutterkuchen tragend.

Der Fieberklee blüht im Mai und Juni.

Die Blätter, Dreiblatt, behalten gut getrocknet ihre Wirksamkeit einige Jahre. Der Geruch derselben ist schwach widerlich, der Geschmack bitter. Die junge Pflanze ist weniger bitter als die schon etwas ältere. Die Blätter verlieren beim Trocknen ⅘ an Feuchtigkeit. Der bittere Stoff des Fieberklees lässt sich durch Wasser und Weingeist ausziehen, doch giebt der Weingeist einen viel reinern und kräftiger bittern Auszug. Die Farbe des wässrigen Auszuges ist bräunlich, die der Tinctur bräunlich-grün. Beide Auszüge werden durch oxydirte Eisenauflösungen schön smaragdgrün, besonders aber der geistige verdünnte Auszug, und es setzt sich nach einiger Zeit ein Niederschlag ab. Der ausgepresste frische Saft, der im März noch wenig bitter ist, enthält sehr viel Eiweisstoff. Eingedickt giebt er ein dunkelbraunes Extract, aus welchem Alkohol den die Eisenauflösungen smaragdgrün färbenden Bestandtheil vollkommen auszieht. Diese geistige Tinctur wird durch andere Reagentien nicht merklich verändert. Der Rückstand wird durch Eisenauflösungen nicht mehr grün, wohl aber dunkler gefärbt.

TROMMSDORFF (dessen J. d. Ph. XVIII. 2. S. 72) fand in dem Bitterklee keine Spur von einem flüchtigen Oele, eben so wenig von Gerbestoff. Das frische Kraut verlor 0,75 an wässrigen Theilen. Im ausgepressten Safte wurden gefunden: 1) grünes Satzmehl, aus 0,75 Eiweissstoff und 0,25 einer harzähnlichen Substanz bestehend, von welcher letztern die grüne Farbe der geistigen Tinctur herrührt; 2) eine stickstoffhaltige, durch Gerbestoff fällbare, mit dem Bitterstoffe innigst verbundene Substanz; 3) bitterer Extractivstoff, in Wasser und wässrigem Weingeiste leicht löslich, die oxydulirten Eisenauflösungen schön smaragdgrün färbend; 4) ein braunes, dem arabischen ähnliches Gummi; 5) ein Satzmehl eigener Art, dem Inulin sehr ähnlich, von TROMMSDORFF Menyanthin genannt, kleine, runde, weisse Körner darstellend, in siedendem Wasser auflöslich, beim Erkalten daraus niederfallend. Nach Dr. WALTA soll diese Pflanze kein Inulin enthalten.

Digitized by Google

Brandes (Archiv d. Pharm. 1842. XXX. 153.) hat den reinen Bitterstoff des Fieberklees mit dem Namen Menyanthin bezeichnet, und zur Darstellung desselben folgende Anleitung gegeben: Von dem durch kaltes Ausziehen mit Alkohol von 70 bis 75 Procent bereiteten Auszuge wird der Weingeist abdestillirt, der wässrige Rückstand filtrirt, mit etwas Hefe zur Zerstörung des Zuckers in Gährung gebracht, und nach Beendigung derselben mit auf jedes Pfund Kraut zwei Unzen in Wasser angerührtem Bleioxydhydrate versetzt. Die nach öfterm Umschütteln noch schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wird abfiltrirt, durch Schwefelwasserstoffgas das Blei daraus entfernt, filtrirt, und zur Extractdicke abgedampft. Dieses Extract übergiesst man mit Alkohol von 95 Procent, scheidet die bräunlichgelbe Lösung ab, und entfernt den Alkohol durch Abdampfen über Schwefelsäure ohne Anwendung von Wärme. Der syrupdicke Rückstand löst sich zwar in wenig Wasser klar auf, durch mehr Wasser entsteht aber eine weissliche Abscheidung, die sich zu ölig-harzigen Tröpfchen vereinigt. Man scheidet auch diese ab, und dampft im Vacuum ab. Man erhält eine gelblich weisse, theils krystallinisch-körnige, theils amorphe Masse, von rein bitterm Geschmacke, welche nur noch etwas Kalk enthält.

Das getrocknete Kraut giebt $^1/_8$ sehr bitteres Extract.

Der Fieberklee wird im Aufgusse, in der Abkochung oder auch in Pulverform in Latwergen verordnet; an manchen Orten wird er auch dem Biere zugesetzt, um das Sauerwerden desselben zu verhüten.

Folia Uvae Ursi. *Bärentraubenblätter.*

(Arbutus Uva Ursi L. Arctostaphylos Uva Ursi Sprengel. Ericineae.)

Kurz gestielte, verkehrt-eiförmige und ungleichseitig-längliche, ganzrandige, glatte, lederartige, auf der untern Seite mit netzförmigen Adern durchzogene Blätter, von etwas zusammenziehendem Geschmacke. Der kleine Strauch ist heimisch in sandigen Gegenden des nördlichen Deutschlands; die Blätter sind im Sommer einzusammeln, und nicht zu verwechseln mit den auf der untern Seite punctirten Blättern von Vaccinium Vitis Idaea.

Arbutus Uva Ursi Linn. *Gemeine Sandbeere. Bärentraube.*
Synon. Arctostaphylos Uva Ursi Sprengel.
Abbild. Plenck 340. Hayne IV. 20. Pl. med. 215. G. u. v. Schl. 58.
Syst. sexual. Cl. X. Ord. 1. Decandria Monogynia.
Ord. natural. Ericineae.

Dieser niedrige Strauch liebt gebirgige, steinige, sandige und schattige Orte und wird an kalten unfruchtbaren Orten angetroffen.

Die Stengel sind dünn, schwach, strauchartig, gewöhnlich niedergestreckt, glatt, ästig, 2—4 Fuss lang und entspringen zu mehrern aus einer Wurzel. Die jungen Triebe sind röthlich und leicht wollig. Die längs den Aesten zerstreuten, abwechselnden Blätter stehen ziemlich nahe bei einander, sind kurz gestielt, klein, immergrün, lederartig dick, steif und ziemlich hart. Die Oberfläche ist dunkelgrün, die Unterfläche mit feinen netzförmigen Adern durchzogen und hellgrün; beide Flächen sind etwas glänzend. Die Blüthen sind weiss-röthlich, hängend und bilden an den Enden der Zweige kurze einfache Trauben. Der Kelch ist fünftheilig; die Blumenkrone einblättrig, eiförmig, an der Mün-

Digitized by Google

dung fünfspaltig, mit zugerundeten, zurückgebogenen, ins Purpurrothe gehenden Lappen. Die Antheren mit einem Anhange an der Spitze. Die Frucht: eine rundliche, erst grüne, bei der Reife schön rothe Beere.

Die Blüthezeit ist April bis Juni.

Die officinellen Blätter dieser Pflanze findet man bisweilen verwechselt mit den Blättern der Preisselsbeere. Man erkennt diese daran, dass sie grösser, dünner, eirund, am Grunde breiter, oben schmäler, auf der Oberfläche dunkelgrün, glatt, auf der Unterfläche aber weisslich, mit blassbräunlichen oder schwarzbräunlichen Punkten bezeichnet sind. Sehr leicht zu erkennen ist die Verwechselung mit den Blättern des Buxbaums, welche grösser, eirund oder rundlich, heller grün, unten weder netzförmig geadert, noch braun punktirt sind, frisch einen unangenehmen Geruch und widrig bitterlichen Geschmack haben, wogegen der Geschmack der Bärentraubenblätter bitterlich-zusammenziehend ist, und diese auch nach dem Trocknen einen schwachen, süssholzähnlichen Geruch haben.

Die Abkochung der Bärentraubenblätter ist bräunlich, schlägt den Leim ziemlich reichlich nieder (enthält also Gerbestoff) und bringt in den oxydirten Eisenauflösungen eine dunkelblaue Färbung und in kurzer Zeit einen bläulich schwarzen Niederschlag hervor. Dieses giebt auch ein Unterscheidungszeichen von den Preisselsbeeren ab, deren Abkochung blos eine schwache, ins Graugrüne ziehende Trübung und nach einiger Zeit einen feinen schmuzig-grünen Niederschlag bewirkt. Die Buxbaumblätter verhalten sich eben so.

Die Bärentraubenblätter enthalten nach einer Analyse von Meissner (Berl. Jahrb. XXIX. 2. S. 87) in 1000 Th.: Gallussäure 12; Gerbestoff mit etwas Gallussäure (mit schwefels. Eisenoxydul eine schwarze, mit Eisenchlorid eine olivengrüne Trübung und braune Flocken gebend) 29; Gerbestoff (mit dem ersteren Reagens einen blauschwarzen, mit dem zweiten einen dunkel olivengrünen Niederschlag gebend) 335; Harz 44; Blattgrün (Chlorophyll) 63⅓; Extractivstoff mit saurem äpfels. Kalk, Natron und Spuren salzs. Natrons 33⅓; oxydirten Extractivstoff mit citronens. Kalk 8⅝; Gummi 157; Extractivstoff (beide durch Aetzkali ausgezogen); Faser 96; Feuchtigkeit 60. S. = 1014⅜. Die vorzüglich wirksamen Bestandtheile scheinen der Gerbestoff und der Extractivstoff zu sein.

Die Bärentraubenblätter werden in der Abkochung und auch in Pulverform gebraucht. Ihr Gerbestoff macht sie auch tauglich zur Färberei, wo sie die Stelle des Schmacks und des Blauholzes vertreten können, und wirklich werden sie auch in einigen Gegenden hierzu benutzt. In Kasan wird der Saffian und in Russland das Kalbleder damit gegerbt. In England soll man sie dem Rauchtabak beimischen, um ihm einen angenehmen Geruch und Geschmack zu ertheilen. Endlich bereiten die Schweden aus den Beeren durch Auspressen einen dem Zuckersafte nicht ganz unähnlichen Saft.

Formicae. *Ameisen.*

(Formica rufa L. *Zur Ordnung der Hautflügler gehörige Insekten.*)

Die geschlechtslosen, nicht mit Flügeln versehenen, rothbraunen Insekten, mit schwärzlichem Hinterkopfe und After. Sie wohnen häufig in den Wäldern Europa's, vorzüglich in den spreureichen. Sie verbreiten einen sauren Geruch.

Digitized by Google

Nur die lebendigen und von den Baumabfällen gereinigten dürfen angewandt werden.

(BRANDT'S und RATZEBURG'S med. Zoologie. II. 168.)

Die Holzameisen oder Waldameisen leben, wie die Bienen, in Gesellschaft, und in einem Ameisenhaufen lassen sich, wie in einem Bienenstocke, drei Geschlechter, die Männchen, die Weibchen und die Geschlechtslosen, unterscheiden. Die letztern allein verrichten die Arbeiten und sorgen für die Erhaltung der jungen Brut; sie haben keine Flügel. Die Männchen haben Flügel, die Weibchen sind auch ungeflügelt, aber grösser als die Geschlechtslosen. Die Weibchen bleiben in ihrem Neste und werden darin von den Männchen befruchtet. Die Männchen sterben bald nach der Befruchtung; die Weibchen überwintern aber, gleich den Geschlechtslosen, und legen ihre befruchteten Eier im Frühlinge in ihren unterirdischen Kammern ab. Mit diesem Eierlegen fahren sie bis in den August fort, während welcher Zeit ein einziges Weibchen über 7000 Eier von der Grösse eines Hirsekornes legen kann. Aus diesen Eiern kriechen nach einigen Tagen Würmer hervor, welche nach 10—14 Tagen, wo sie von den Geschlechtslosen gefüttert werden, sich mit einem zarten und zähen Häutchen umspinnen und so Puppen bilden, aus welchen sich die vollkommenen Ameisen entwickeln. Diese verpuppten Larven, keineswegs aber die Eier der Ameisen, sind die unter dem Namen der Ameiseneier bekannten, weissen, länglichen Körperchen, welche im Sommer gesammelt werden, um Nachtigallen und andere Vögel damit zu füttern.

Die Ameisen halten sich in ungeheurer Anzahl in Fichtenwäldern auf, und bilden grosse, stumpfe, kegelförmige Haufen, die sie aus Fichtennadeln, Reiserchen, Holzspänen und dergl. zusammensetzen. Sie tragen auch die Harzkörner von Wachholdern und Fichten (wilden Weihrauch) ein, die sie mit als Baumaterial gebrauchen.

Die Ameisen haben keinen Stachel, beissen aber und spritzen, wenn sie berührt werden, zu ihrer Vertheidigung einen sauren wohlriechenden Saft aus, der auf der Hand ein Brennen erregt.

Statt dieser grossen Waldameise mit einer glatten, eisenrostfarbenen Brust und schwarzbraunem Hinterleibe können auch, in etwaniger Ermangelung derselben, die schwarzen und gelbrothen Arten der Gartenameisen angewandt werden; doch enthalten die erstern vorzüglich viele saure und ätherisch-ölige Theile.

Dass die Ameisen eine Säure enthalten, war schon gegen das Ende des 15. Jahrhunderts von den Botanikern bemerkt worden, als sie die in Ameisenhaufen gefallenen Cichorienblüthen geröthet sahen (rothe Spuren zeigen sich schon, wenn die Waldameise über blaue Blumen hinwegläuft). Im Jahre 1670 wurde aber die Säure zuerst von SAM. FISCHER durch Destillation der Ameisen mit Wasser dargestellt. MARKGRAF suchte die Eigenthümlichkeit dieser Säure nachzuweisen, welchen Weg RICHTER mit Erfolg befolgte. FOURCROY und VAUQUELIN erklärten sie jedoch für eine innige Verbindung der Aepfel- und Essigsäure. SUERSEN und GEHLEN haben aber zuletzt die specifische Natur der Ameisensäure ausser allen Zweifel gesetzt. Das Vorkommen dieser Säure in den Ameisen hängt wahrscheinlich mit dem Materiale, nämlich den Fichten- und Kiefernnadeln, zusammen, aus welchem die Waldameisen ihre Haufen errichten. Diese Nadeln enthalten Terpenthinöl, welches durch Oxydation in Ameisensäure übergeht (vergl. *Terebinthina*), und es lässt sich die Frage aufstellen, ob diese Säure

Digitized by Google

durch den Lebensprozess der Ameisen gebildet, oder nur die durch Oxydation des Terpenthinöls gebildete Säure von ihnen aufgenommen werde. Man erhält diese Säure aus den Ameisen durch Destillation derselben mit Wasser in einer gewöhnlichen, mit zinnernem Helme und Kühlapparat versehenen Blase, bis das Destillat anfängt, brenzlich zu werden. Das gewöhnlich obenaufschwimmende flüchtige Oel wird abgenommen, die Säure mit reinem kohlens. Kali gesättigt, und die Salzlauge so lange abgedunstet, bis das in der Wärme flüssig bleibende Salz keinen Wasserdampf mehr ausgiebt, worauf man dasselbe sogleich vom Feuer nimmt und bis zum Erkalten umrührt. Das trockne Salz, welches an der Luft leicht wieder Feuchtigkeit anzieht, wird sogleich mit $^3/_5$ seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure der Destillation unterworfen, wobei die concentrirte Ameisensäure, ähnlich der Essigsäure, überdestillirt. Der Rückstand in der Blase ist ein Gemenge von concentrirter Ameisensäure und Aepfelsäure, nebst den thierischen Bestandtheilen. Das oben erwähnte flüchtige Oel, zuerst von NEUMANN beobachtet, ist nach MARKGRAF in gewöhnlichem rectificirten Weingeiste unauflöslich, von gar keinem hitzigen Geschmacke und einem ganz besondern Geruche. Durch Auspressen des Rückstandes von der Destillation erhielt er noch ein fettes Oel, noch etwas nach Ameisen riechend, von braunröthlicher Farbe, durchsichtig, sich in der Kälte verdickend, und dann undurchsichtig werdend; sich übrigens wie alle andern fetten Oele verhaltend.

DÖBEREINER hat gezeigt, dass die Ameisensäure auch künstlich erzeugt werden könne, und zwar durch Einwirkung der Schwefelsäure und des Braunsteins auf Weinsäure, oder Stärke, oder Zucker. Aus letzterem erhält man sie auf eine sehr vortheilhafte Weise dadurch, dass man 1 Th. Zucker in 2 Th. Wasser auflöst, die Auflösung in einer geräumigen kupfernen Destillirblase mit $2^1/_2$ bis 3 Th. Mangansuperoxyd vermengt, das Gemenge bis zu ungefähr 48° R. erwärmt, und demselben nach und nach unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Stabe 3 Th. concentrirte Schwefelsäure, welche zuvor mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt worden, zusetzt. Es erfolgt gleich anfangs beim Eintragen des ersten Drittheils der verdünnten Säure ein so heftiges Schäumen der Masse, dass man ein Uebersteigen derselben zu fürchten hat, wenn die Blase nicht wenigstens 15mal mehr fasst, und es entwickeln sich gleichzeitig mit der Kohlensäure höchst stechend riechende Dämpfe von Ameisensäure, die man durch Aufsetzen des Helmes verdichtet und in der Vorlage sammelt. Nachher setzt man die andern zwei Drittheile der Säure hinzu, rührt um und erhitzt dann fast bis zur Trockne, wo alle gebildete Ameisensäure überdestillirt ist. Das Destillat ist Wasser, Ameisensäure und eine ätherartige Materie. Man kann nun das saure Destillat mit Kreide, oder wenn man eine concentrirte Ameisensäure haben will, mit kohlensaurem Natron neutralisiren, und die Salze krystallisiren lassen. Auf 7 Th. des staubig trocknen Natronsalzes nimmt man 10 Th. concentrirte Schwefelsäure, die vorher mit 4 Th. Wasser verdünnt worden ist.

Die concentrirte Ameisensäure ist eine farblose Flüssigkeit von einem sauren stechenden Geruche, jedoch verschieden von dem der Essigsäure; ihr Geschmack ist weniger scharf sauer als der der Essigsäure. Sie kann eben so wenig wie die Essigsäure wasserfrei dargestellt werden. Die wasserleere Säure in den Salzen, $\overline{Fo}$, ist $C^2H^1O^3 = 465{,}354$ und besteht aus 32,854 Kohlenstoff, 2,683 Wasserstoff und 64,467 Sauerstoff; sie kann als aus 2 At. Kohlenoxyd, $2CO$, und 1 At. Wasser, H^2O, zusammengesetzt gedacht werden, und, wie DÖBEREINER gezeigt hat, zerfällt sie in der That in diese beiden Bestandtheile, wenn sie mit der concentrirten Schwefelsäure in der Wärme behandelt wird. Durch das in ihr enthaltene Kohlenoxyd wirkt sie im Allgemeinen reducirend, besonders auf

Digitized by Google

die Oxyde der sogenannten edlen Metalle, auch auf das Quecksilberoxyd, die dadurch zu Metall reducirt werden, wogegen das Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydirt wird, welche unter Aufbrausen entweicht. Hieran wird das Vorhandensein der Ameisensäure, welche bei sehr vielen chemischen Prozessen gelegentlich entsteht, sehr leicht erkannt. Die wasserhaltige concentrirte Ameisensäure ist $\bar{F}o + \dot{H}$, enthält 19,5 Proc. Wasser und hat ein spec. Gew., nach GEHLEN, von 1,1168. Sie gefriert bei der stärksten Kälte nicht, und erfordert zur Neutralisation weniger Base als eine Essigsäure von gleichem spec. Gewichte. Ihre Sättigungscapacität ist $^1/_3$ ihres Sauerstoffgehalts.

In der Medicin werden die Ameisen blos zur Bereitung des Ameisenspiritus gebraucht, wozu sie lebendig und von den Unreinigkeiten möglichst befreit angewandt werden müssen; sonst werden sie auch bisweilen zur Bereitung eines Bades für einzelne gelähmte Gliedmassen benutzt.

Fructus Aurantii immaturi.

(Poma Aurantii immatura. *Unreife Pomeranzen.*)

[Citrus Aurantium L. Citrus vulgaris DEC. Aurantiaceae.]

Die unreifen, getrockneten, kugeligen, bis zur Grösse der Kirschen ausgelesenen, grünlich-schwärzlichen Früchte, von gewürzhaftem Geruche und bitterm Geschmacke.

(S. Cortex Fructus Aurantii S. 580.)

In den Ländern, wo es viele Pomeranzenbäume giebt, werden alle die kleinen Früchte, welche abfallen, aufgelesen und nach dem Trocknen, so wie sie sind, in den Handel gebracht. Sie enthalten einen bittern Extractivstoff und ätherisches Oel, welche beide von den in der Pomeranzenschale enthaltenen nicht verschieden sind. Auch der Aufguss und die Abkochung zeigen ein beinahe gleiches Verhalten; Eisenauflösungen färben sie dunkelbraun, in kurzer Zeit setzt sich ein ziemlich reichlicher, lockerer Niederschlag zu Boden. Von der Galläpfeltinctur wird die Abkochung gar nicht und von salzsaurem Zinn kaum merklich getrübt. Es findet sich keine Spur von Gerbestoff darin. Das wässrige Extract beträgt $^2/_3$ des Ganzen, ist dunkelbraun und aromatisch bitter ohne alles Zusammenziehende.

LEBRETON (BRAND. Archiv XXVI. S. 230) hat in den grünen Pomeranzen eine krystallinische Materie gefunden, die sich dem Piperin und Caryophyllin zwar nähert, jedoch für eigenthümlich zu halten ist, und, da sie nach dem Verfasser allgemein in der Familie der Hesperideen verbreitet zu sein scheint, den Namen Hesperidin erhalten hat. Es ist besonders in dem weissen schwammigen Marke der Früchte enthalten; und die Früchte von *Citrus Aurantium* enthalten dasselbe so, dass man nur mit einem Messer darauf zu drücken braucht, um das Hesperidin in Form eines weissen Saftes, wie den Milchsaft der Euphorbiaceen, ausfliessen zu lassen. Es findet sich auch in den reifen Früchten. Durch Eintauchen der Früchte in Alkohol oder Essig setzt sich das Hesperidin nach einigen Monaten als ein weiches, stärkemehlartiges Pulver ab, doch dauert diese Operation zu lange. Kürzer ist folgendes Verfahren: Von den frischen Früchten wird der grüne Theil entfernt und der innere als unnütz weggeworfen; den weissen Theil erschöpft man durch Wasser von 20—24° R. Die braune bittere

Digitized by Google

Flüssigkeit raucht man bis zu ¾ ab und nimmt die ausgeschiedenen Flocken von Eiweiss weg. Die in der Flüssigkeit enthaltene Aepfelsäure wird durch ein Kalkwasser gesättigt, Alles zur Syrupsdicke abgeraucht und das Extract mit Alkohol von 40° R. behandelt. Es entsteht ein starker Niederschlag von Gummi, Eiweiss, äpfels. Kalke und brauner bitterer Materie. Die geistige Flüssigkeit wird filtrirt und verdunstet, wodurch ein sehr bitteres körniges Extract erhalten wird. Um das in diesem Extracte enthaltene Hesperidin von der bittern Substanz zu trennen, braucht man das Extract nur mit dem 20fachen Gewichte destillirten Essigs oder auch mit Wasser umzuschütteln und hinzustellen, worauf sich das Hesperidin als Pulver abscheidet, welches sich nach und nach zu warzigen Gruppen vereinigt.

Das Hesperidin ist im reinen Zustande krystallinisch, weiss, glänzend und geruchlos. Bei 87,2° R. schmilzt es zu einem durchscheinenden, gelblichen, dem Kopal ähnlichen, durch Reiben elektrisch werdenden Harze. In kochendem Alkohol ist es leicht auflöslich, kalter nimmt davon nur Spuren auf; Wasser schlägt die geistige Auflösung nicht nieder. Kaltes Wasser zeigt keine Wirkung darauf; 600 Th. kochendes Wasser lösen 40 Th. Hesperidin auf, von denen 6 durch Erkalten der Auflösung in feinen Krystallen sich abscheiden. Die geistige und wässrige Auflösung wirken nicht auf Pflanzenpigmente. Alkalien lösen das Hesperidin auf und machen es mit dem Wasser mischbar. Aetherische und fette Oele scheinen weder in der Kälte noch in der Wärme darauf einzuwirken.

Die grünen Pomeranzen enthalten nach der Analyse von Lebarton: ätherisches Oel; Schwefel; Chlorophyll; fette Materie; Hesperidin; ein bitteres zusammenziehendes Princip, welches dem Tannin ähnlich ist, mit Spuren von Gallussäure; Citronensäure; Aepfelsäure; äpfels. und citronens. Kalk und Kali; Gummi; Eiweissstoff; Faser; Mineralsalze; Spuren von Eisen und Kieselerde. Die Asche der eingeäscherten Früchte bestand aus kohlen-, salz- und schwefelsaurem Kali, phosphors. Kalk, Eisenoxyd und Kieselerde.

Gleichzeitig mit Lebarton hat auch R. Brandes (Archiv XXVII. S. 443) die unreifen Pomeranzen untersucht und gleichzeitig das Hesperidin gefunden, welches er als eigenthümliche neutrale krystallisirbare Substanz aufführt. Den bittern Bestandtheil der Pomeranzen, durch Fällung der aus dem geistigen Extracte erhaltenen wässrigen Auflösung mit Bleiessig und Zersetzen des erhaltenen Niederschlages durch Schwefelwasserstoffgas erhalten, nennt Brandes Aurantiin oder Pomeranzenbitter. Die Bestandtheile der unreifen Pomeranzen sind in 2000 Th. nach Brandes folgende: Aurantiin mit Spuren von Gallussäure, Citronen- und Aepfelsäure 26; Aurantiin mit äpfels. Kalk, Spuren von Harz und Schleimzucker 35; Halbharz 24; eigenthümliche neutrale krystallisirbare Substanz 6; Chlorophyll 4: Chlorophyll mit Stearin 7; rothe fettige krystallisirbare Farbensubstanz (Erythrophyll) 5; Eiweissstoff 45; Gummi mit thierisch-vegetabilischer Substanz 340; citronens., äpfels., schwefels. u. phosphors. Kalk, schwefels. und salzs. Kali und Spuren von Bittererdesalzen 42; Phyteumakolla mit Aepfelsäure und äpfels. und citronens. Kalisalzen 420; phosphors. Kalk 3; citronens. Kalk 42; äpfels. Kalk 6; Ulmin oder Humussäure mit saurem ulmins. Kalk 30; durch Aetzkalilauge erhaltene, in Alkohol unlösliche, in Wasser auflösliche thierisch-vegetabilische Materie 34; durch Aetzkalilauge erhaltene, in Wasser und Alkohol auflösliche thierisch-vegetabilische Materie 300; Faser mit verschiedenen Mineralsalzen 440; Feuchtigkeit (mit Inbegriff des ätherischen Oels) 480. S. = 1869.

Nach Widenmann (Buchn. Repert. XXXII. 207) ist das Hesperidin ungefärbt,

Digitized by Google

durchsichtig, glasglänzend und bildet vierseitige Prismen mit rhombischer Grundfläche und zweiflächiger Zuschärfung. Beim Erhitzen schmilzt es unter Verbreitung eines Geruchs nach verbrennendem Papiere und verzehrt sich ohne Rückstand. Es ist löslich in 40 Th. Wasser, bei der Siedhitze in 10 Theilen. In Alkohol unlöslich.

Das beste Ausziehungsmittel der unreifen Pomeranzen ist der Weingeist, und daher werden sie auch am häufigsten in der Tinctur angewandt.

Fructus Capsici annui.

(Piper Hispanicum seu Indicum. *Spanischer Pfeffer.*)

[Capsicum annuum L. Solaneae.]

Eine fleischige, nicht mussige, conische, rothe, glänzende, innen hohle, zwei- bis dreifächrige Beere, mit weissen gedrückten Samen, von brennendem, pfefferartigem Geschmacke. Eine einjährige, im mittleren Amerika einheimische Pflanze, die bei uns angebaut wird.

Capsicum annuum Linn. *Jährige Beissbeere; spanischer, indischer oder türkischer Pfeffer.*

Abbild. Plenck 107. Hayne X. 24. Pl. med. 190. G. u. v. Schl. 16.

Syst. sexual. Cl. V. Ord. 1. Pentandria Monogynia.

Ord. natural. Solaneae.

Diese Pflanze ist ursprünglich in Westindien zu Hause, sie wächst in Brasilien, Peru, Barbados und Mexiko wild, wird aber auch dort sehr häufig eigens angebaut, bei uns aber in Gärten und Gewächshäusern gezogen. (Uebersicht der bekannten Arten von Dierbach in Brand. Arch. XXX. S. 19.)

Der aufrechte, krautartige Stengel ist ästig, 1—2 Fuss hoch. Die Blätter sind langgestielt, abwechselnd, länglich-oval, spitzig, ganzrandig und glatt; zuweilen am Rande leicht ausgeschweift, fiederrippig. Die weissen oder gelblichen Blumen neben der Blattachsel oder in der Astachsel, einzeln gestielt, mehr oder weniger hängend. Der bleibende Kelch ist einblättrig, fünfspaltig; die Blumenkrone einblättrig, radförmig, halb fünfspaltig und etwas gefaltet. Die Frucht ist eine trockne, hohle, nur unten vollständig 2- oder 3fächrige Beere, die anfangs grün, bei der Reife aber glänzend roth, schön rothgelb oder dunkel orangenfarbig ist; manchmal bleibt auch ihre Farbe gelb. Gewöhnlich sind die Früchte, deren man nach der verschiedenen Form und Farbe eine grosse Zahl von Varietäten kennt, eiförmig und spitzig, zuweilen, jedoch selten, kugelförmig und rund. Die vielen flachen, rundlichen, kurz zugespitzten, glatten, blass strohfarbenen Samen sitzen an mittelständigen Samenträgern. Der Geschmack der ganzen Frucht ist höchst brennend, beissend, der Geruch im frischen Zustande etwas betäubend.

Die Pflanze blüht im Juli und ihre Frucht erlangt in den gemässigten Klimaten Europa's gewöhnlich ihre Reife.

Die Früchte sind officinell. Im trocknen Zustande sind diese fast geruchlos, theilen auch dem darüber abgezogenen Wasser weder Geruch noch Geschmack mit, reizen aber durch ihren Dunst, oder, wenn sie stäuben, leicht zum Niesen.

Digitized by Google

Auf der Haut erregen sie entzündliche, schmerzhafte Röthe, zuweilen auch Blasen.

Bucholz (Taschenb. 1816. S. 1) hat den spanischen Pfeffer zerlegt und denjenigen Stoff, in welchem das so ausgezeichnet Brennende und Wirksame seinen Sitz hat, Capsicin genannt. Er erhielt es durch Ausziehen des alkoholischen Extracts mit Aether in der gewöhnlichen Temperatur und Verdunsten desselben. Dieses Princip hatte 1) eine dunkel gelbrothe Farbe; 2) einen nicht unangenehmen, eigenthümlichen, balsamischen Geruch; 3) einen eigenen, schwach balsamischen Geschmack, der gleich darauf, selbst in der kleinsten Menge, in ein heftiges, anhaltendes Brennen überging und bei grösserer Menge Entzündung und Betäubung des Geschmacks bewirkte; 4) eine balsamartige Consistenz; 5) über der Weingeistlampe zersetzte es sich unter Verbreitung eines dicken, weissen, im höchsten Grade zum Husten und Niesen reizenden Dampfes und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes; 6) das kalte Wasser wirkte nur wenig darauf, und mit demselben zusammengerieben und filtrirt brachte es auf ein schwaches Brennen auf den Lippen hervor; 7) destillirter Essig löste mehr davon auf und bewirkte ein stärkeres Brennen; 8) 85 Procent haltiger Alkohol löste es leicht auf, die rothgelbe Tinctur hatte einen anhaltend heftig brennenden Geschmack; 9) ebenso verhielt sich Aether und 10) Terpenthinöl; 11) Mandelöl löste diesen Stoff gleichfalls auf, dämpfte aber das Brennen, während der balsamische Geruch sehr stark blieb; 12) auch eine schwache Aetzkalilauge gab eine gesättigte, rothgelbe, etwas trübe Auflösung von einem besonders heftig brennenden, entfernt safranartigen Geschmacke und hervorstechenden Balsamgeruche; 13) Salpetersäure und Schwefelsäure, die damit in Berührung gebracht worden waren, schienen nichts davon aufgelöst zu haben, wenigstens hatten sie keinen brennenden Geschmack angenommen. Ausser diesem Capsicin oder brennenden Balsamharze enthielt der spanische Pfeffer noch einen zweiten, zu seiner arzneilichen Kraft mit beitragenden Bestandtheil, einen kräftigen Extractivstoff von merklich bitterm, nicht unangenehm erwärmendem, schwach gewürzhaftem Geschmacke, dessen chemische Reactionen übrigens nichts Auffallendes hatten. Die übrigen Bestandtheile, die Bucholz fand, sind als ziemlich indifferent zu betrachten. Er erhielt aus 500 Th.: Capsicin (brennendes Balsamharz) 20; reinen Extractivstoff von bitterm, gelind aromatischem Geschmacke 43; Extractivstoff mit einem Antheile Gummi 105; gummigen Stoff 46; Wachs 38; eiweissstoffähnliche Substanz besonderer Art 16; Parenchym 140; Feuchtigkeit 60; Verlust 32. Nach Reyband geben 100 Pfund Früchte 30 Gran ätherisches Oel.

In der Asche des spanischen Pfeffers fand Bucholz eine sehr grosse Menge kohlensaures Kali, nämlich $^3/_4$ des Ganzen, mit einem geringen Antheile von salzsaurem, schwefelsaurem und phosphorsaurem Kalke darin; das übrige $^1/_4$ aber zum grössten Theile aus Kalk, einem geringen Antheile Thonerde und Eisen und einer geringen Spur Bittererde und phosphorsaurem Kalke, aber nichts von Kieselerde.

Eine Analyse von Braconnot gab folgende Bestandtheile in 100: wachsartige Materie nebst einem harzigen rothen Farbestoffe, der weniger brennend schmeckt als das scharfe Harz, 0,9; scharfes Oel (Weichharz) 1,9; Gummi 6,0; braunrothe, stärkemehlartige, nicht in kochendem Wasser, aber in Kali lösliche und daraus durch Säuren in braunen Flocken fällbare Materie 9,0; thierisch-vegetabilische Materie 5,0; citronensaures Kali 6,0; phosphorsaures und salzsaures Kali (und Verlust) 3,4; unauflöslichen Rückstand 67,8.

Der spanische Pfeffer, der seine Hauptanwendung in Südamerika und West-

Digitized by Google

indien, wie auch in Russland und England, seltner bei uns, als Gewürz findet, indem in den heissen Himmelsstrichen die so leicht erschlaffende Lebensthätigkeit solcher starken Reize mehr zu bedürfen scheint, als in den gemässigten, ist auch, besonders in neuern Zeiten, als Arzneimittel sehr empfohlen worden, und zwar in der geistigen Tinctur, oder in Pulverform zu 2—6 Gran, zu welchem Behufe die Früchte erst mit Traganth zur Masse gestossen, diese getrocknet und dann pulverisirt werden müssen. Grosse Gaben bringen Zufälle von Vergiftung hervor.

(Der Cajennepfeffer besteht aus den zerriebenen Samen und reifen Früchten des *Capsicum baccatum*, Weizenmehl und Sauerteig, welche Masse in Oefen getrocknet und dann gepulvert wird. Es soll demselben bisweilen, um ihm Farbe zu geben, Minium beigemischt sein, welches durch Essig aufgelöst, aus dieser Auflösung aber durch schwefelsaures Natron als schwefelsaures Bleioxyd, oder durch Schwefelwasserstoff als Schwefelblei niedergeschlagen wird.)

Fructus Citri.

(Poma Citri. *Citronen.*)

[Citrus Limonum DeC. Aurantiaceae.]

(S. Cortex Fructus Citri S. 582.)

Die Citronen enthalten einen stark, aber angenehm sauren Saft, der durch Auspressen gewonnen wird, und medicinische Anwendung findet. Frisch gepresst ist er unklar und schleimig, wodurch es schwierig wird, ihn aufzubewahren, daher er denn zum jedesmaligen Gebrauche frisch gepresst werden muss. Früher war der aus den Citronen in ihrer Heimath gepresste Citronensaft officinell, derselbe hat aber jetzt keine Aufnahme mehr gefunden. Er hat gewöhnlich einen etwas bitterlichen Geschmack von den Kernen angenommen, wenn diese nicht sorgfältig vor dem Pressen entfernt werden. Seiner schleimigen und trüben Beschaffenheit wegen ist er sehr dem Verderben unterworfen, vor welchem er nur dadurch geschützt werden kann, dass man ihn von den schleimigen, trübenden Theilen befreit, was noch am besten dadurch gelingt, dass man ihn in einer Porzellanschale mit frisch ausgeglühter Holzkohle, die von der kalihaltigen Asche sorgfältig befreit worden, eine Zeit lang digerirt, auf einen Spitzbeutel bringt und ihn so lange zurückgiesst, bis er völlig klar abläuft. Dieser käufliche Citronensaft kommt aber auch mit Essig verfälscht vor, was sich dadurch zu erkennen giebt, dass die mit Kali bereitete Saturation eine braune Farbe annimmt und das durch Abdampfen daraus erhaltene trockne Salz beim Betröpfeln mit concentrirter Schwefelsäure Essigdämpfe entweichen lässt.

Der Citronensaft enthält eine eigenthümliche Säure, die Citronensäure, bittern Extractivstoff, Gummi, Schleim, Aepfelsäure und Wasser. Die Citronensäure findet sich zwar auch noch in andern Früchten, wie in den Tamarinden, unreifen Weinbeeren, Preisselbeeren, jedoch nicht so reichlich. Im reinen Zustande ist die Citronensäure zuerst von Scheele aus dem Citronensafte dargestellt worden, indem er denselben mit Kalk neutralisirte; die in Wasser unlösliche citronensaure Kalkerde wird abgewaschen, getrocknet und durch 1 Th. concentrirte, vorher mit 10 Th. Wasser verdünnte Schwefelsäure auf 2 Th. Kalk-

Digitized by Google

salz zersetzt, wobei sich die Citronensäure in Wasser auflöst, und der schwerlösliche Gips als Niederschlag zurückbleibt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Abdampfen zur Krystallisation befördert. Die Citronensäure krystallisirt dann theils in rhomboidalen Säulen, die an beiden Enden mit vierseitigen, meist abgestumpften Pyramiden versehen sind, theils in doppelt vierseitigen, an beiden Enden abgestumpften Pyramiden von vollkommen weisser Farbe, die an der Luft etwas verwittern. Sie ist geruchlos, in Wasser und Alkohol auflöslich, schmeckt stark und angenehm sauer und giebt mit Zucker ein sehr angenehmes Limonadenpulver. Sie wird auch in der Färberei angewandt.

Digitized by Google

TAB. I.

Vergleichende Scalen des Fahrenheit'schen, Réaumur'schen und Celsius'schen Thermometers.

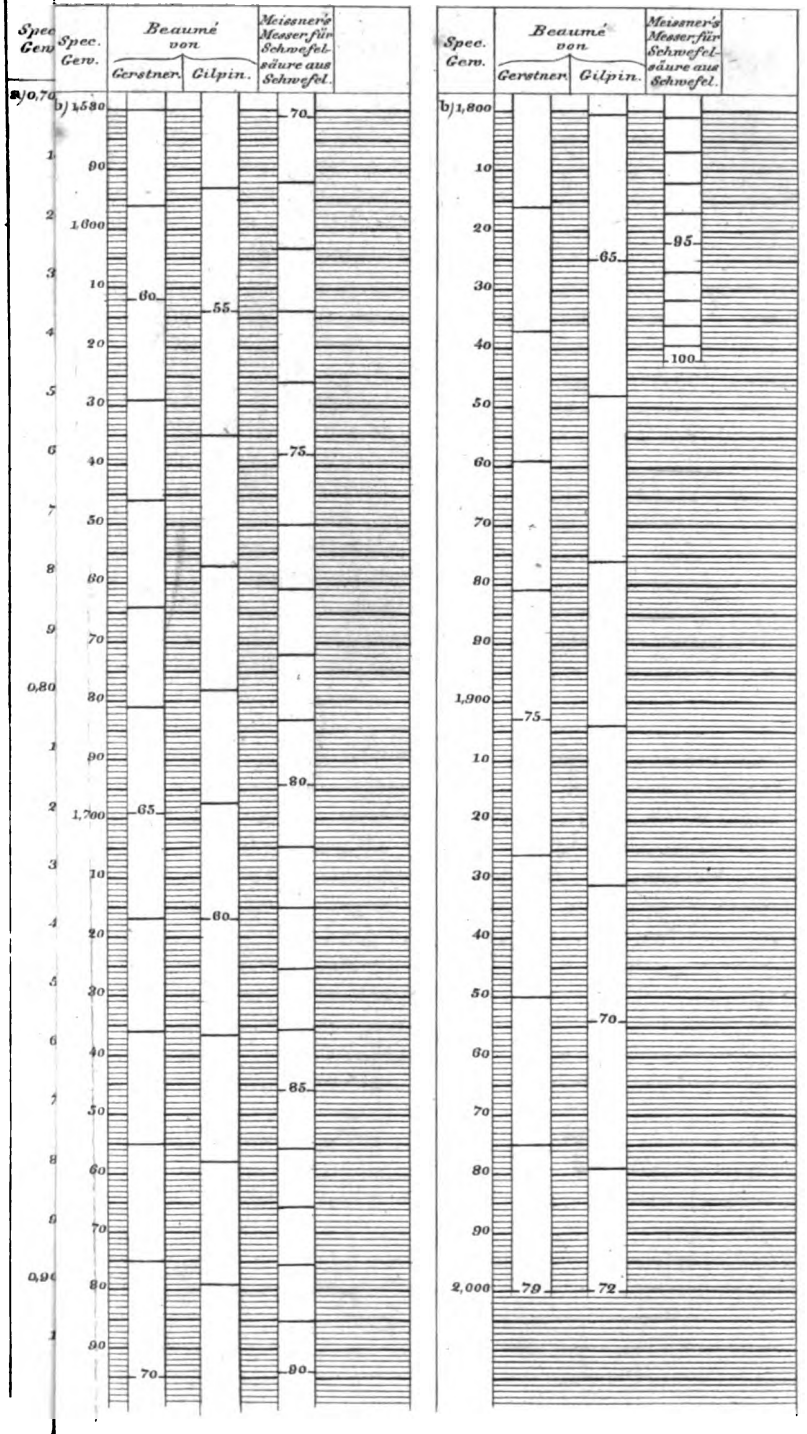
Fahrenheit.	Reaumur.	Celsius.	Fahrenheit.	Reaumur.	Celsius.	Fahrenheit.	Reaumur.	Celsius.
Siede-	*212	80	100	164	58,6	73,3	Grösste	*116	37,3	46,6
punkt.	211	79⅝	99⅓	163	58,2	72,7	Hitze im	115	36,8	46,1
	210	79	98,8	162	57,7	72,2	Schwitz-	114	36,4	45,5
	209	78,6	98,3	161	57,3	71,6	bade.	113	36	45
	208	78,2	97,7	160	56,8	71,1		112	35,5	44,4
	207	77,7	97,2	159	56,4	70,5		111	35,1	43,8
	206	77,3	96,6	158	56	70		110	34,6	43,3
	205	76,8	96,1	157	55,5	69,4		109	34,2	42,7
	204	76,4	95,5	156	55,1	68,8	Gerin-	*108	33,7	42,2
	203	76	95	155	54,6	68,3	gere	107	33,3	41,6
	202	75,5	94,4	154	54,2	67,7	Hitze im	106	32,8	41,1
	201	75,1	93,8	153	53,7	67,2	Schwitz-	105	32,4	40,5
	200	74,6	93,3	152	53,3	66,6	bade.	104	32	40
	199	74,2	92,7	151	52,8	66,1		103	31,5	39,4
	198	73,7	92,2	150	52,4	65,5		102	31,1	38,8
	197	73,3	91,6	149	52	65		101	30,6	38,3
	196	72,8	91,1	148	51,5	64,4		100	30,2	37,7
	195	72,4	90,5	147	51,1	63,8		99	29,7	37,2
	194	72	90	146	50,6	63,3		98	29,3	36,6
	193	71,5	89,4	145	50,2	62,7		97	28,8	36,1
	192	71,1	88,8	144	49,7	62,2	Blutw.	*96	28,4	35,5
	191	70,6	88,3	143	49,3	61,6	Warm.	95	28	35
	190	70,2	87,7	142	48,8	61,1	Bad.	94	27,5	34,4
	189	69,7	87,2	141	48,4	60,5		93	27,1	33,8
	188	69,3	86,6	140	48	60		92	26,6	33,3
	187	68,8	86,1	139	47,5	59,4		91	26,2	32,7
	186	68,4	85,5	138	47,1	58,8		90	25,7	32,2
	185	68	85	137	46,6	58,3		89	25,3	31,6
	184	67,5	84,4	136	46,2	57,6		88	24,8	31,1
	183	67,1	83,8	135	45,7	57,2		87	24,4	30,5
	182	66,6	83,3	134	45,3	56,6		86	24	30
	181	66,2	82,7	133	44,8	56,1		85	23,5	29,1
	180	65,7	82,2	132	44,4	55,5		84	23,1	28,8
	179	65,3	81,6	131	44	55		83	22⅝	28⅛
	178	64,8	81,1	130	43,5	54,4		82	22,2	27,7
	177	64,4	80,5	129	43,1	53,8		81	21,7	27,2
Alkohol	*176	64	80	128	42,6	53,3		80	21,3	26,6
siedet.	175	63,5	79,4	127	42,2	52,7		79	20,8	26,1
	174	63,1	78,8	126	41⅞	52⅓		78	20,4	25,5
	173	62,6	78,3	125	41,3	51,6		77	20	25
	172	62,2	77,7	124	40,8	51,1		76	19,5	24,4
	171	61,7	77,2	123	40,4	50,5		75	19,1	23,8
	170	61⅜	76⅝	122	40	50		74	18,6	23,3
	169	60,8	76,1	121	39,5	49,4		73	18,2	22,7
	168	60,4	75,5	120	39,1	48,8		72	17,7	22,2
	167	60	75	119	38,6	48,3		71	17,3	21,6
	166	59,5	74,4	118	38,2	47,7		70	16,8	21,1
	165	59,1	73,8	117	37,7	47,2		69	16,4	20,5

Digitized by Google

Fahrenheit.	Reaumur.	Celsius.	Fahrenheit.	Reaumur.	Celsius.	Fahrenheit.	Reaumur.	Celsius.
68	16	20	30	0,8	1,1	8	17,7	22,1
67	15,5	19,4	29	1,3	1,6	9	18,2	22,7
66	15,1	18,8	28	1,7	2,2	10	18,6	23,3
Kaltes * 65	14,6	18,3	27	2,2	2,7	11	19,1	23,9
Bad. 64	14,2	17,7	26	2,6	3,3	12	19,5	24,4
63	13,7	17,2	25	3,1	3,8	13	20	25
62	13,3	16,6	24	3,5	4,4	14	20,4	25,5
61	12,8	16,1	23	4	5	15	20,8	26,1
60	12,4	15,5	22	4,4	5,5	16	21,3	26,6
59	12	15	21	4,8	6,1	17	21,7	27,2
58	11,5	14,4	20	5,3	6,6	18	22,2	27,7
57	11,1	13,8	19	5,7	7,2	19	22,6	28,3
56	10,6	13,3	18	6,2	7,7	20	23,1	28,8
55	10,2	12,7	17	6,6	8,3	21	23,5	29,4
54	9,7	12,2	16	7,1	8,8	22	24	30
53	9,3	11,6	15	7,5	9,4	23	24,4	30,5
52	8,8	11,1	14	8	10	24	24,8	31,1
51	8,4	10,5	13	8,4	10,5	25	25,3	31,6
Gemäs- * 50	8	10	12	8,8	11,1	26	25,7	32,2
sigte 49	7,5	9,4	11	9,3	11,6	27	26,2	32,7
Luft. 48	7,1	8,8	10	9,7	12,2	28	26,6	33,3
47	6,6	8,3	9	10,2	12,7	29	27,1	33,8
46	6,2	7,7	8	10,6	13,3	30	27,5	34,4
45	5,7	7,2	7	11,1	13,8	31	28	35
44	5,3	6,6	6	11,5	14,4	32	28,4	35,5
43	4,8	6,1	5	12	15	33	28,8	36,1
42	4,4	5,5	4	12,4	15,5	34	29,3	36,6
41	4	5	3	12,8	16,1	35	29,7	37,2
40	3 5/9	4 4/9	2	13,3	16,6	36	30,2	37,7
39	3,1	3,8	1	13,7	17,2	37	30,6	38,3
38	2,6	3,3	Künstl. *0	14 2/9	17 7/9	38	31,1	38,8
37	2,2	2,7	Eis- 1	14,6	18,3	39	31,5	39,4
36	1,7	2,2	punkt. 2	15,1	18,8	Queck- *40	32	40
35	1,3	1,6	3	15,5	19,4	silber		
34	0,8	1,1	4	16	20	gefriert.		
33	0,4	0,5	5	16,4	20,5			
Eis- *32	0	0	6	16,8	21,1			
punkt. 31	0,4	0,5	7	17,3	21,6			

Digitized by Google

f a, leichtere, b, schwerere Flüssigkeiten als Wasser.

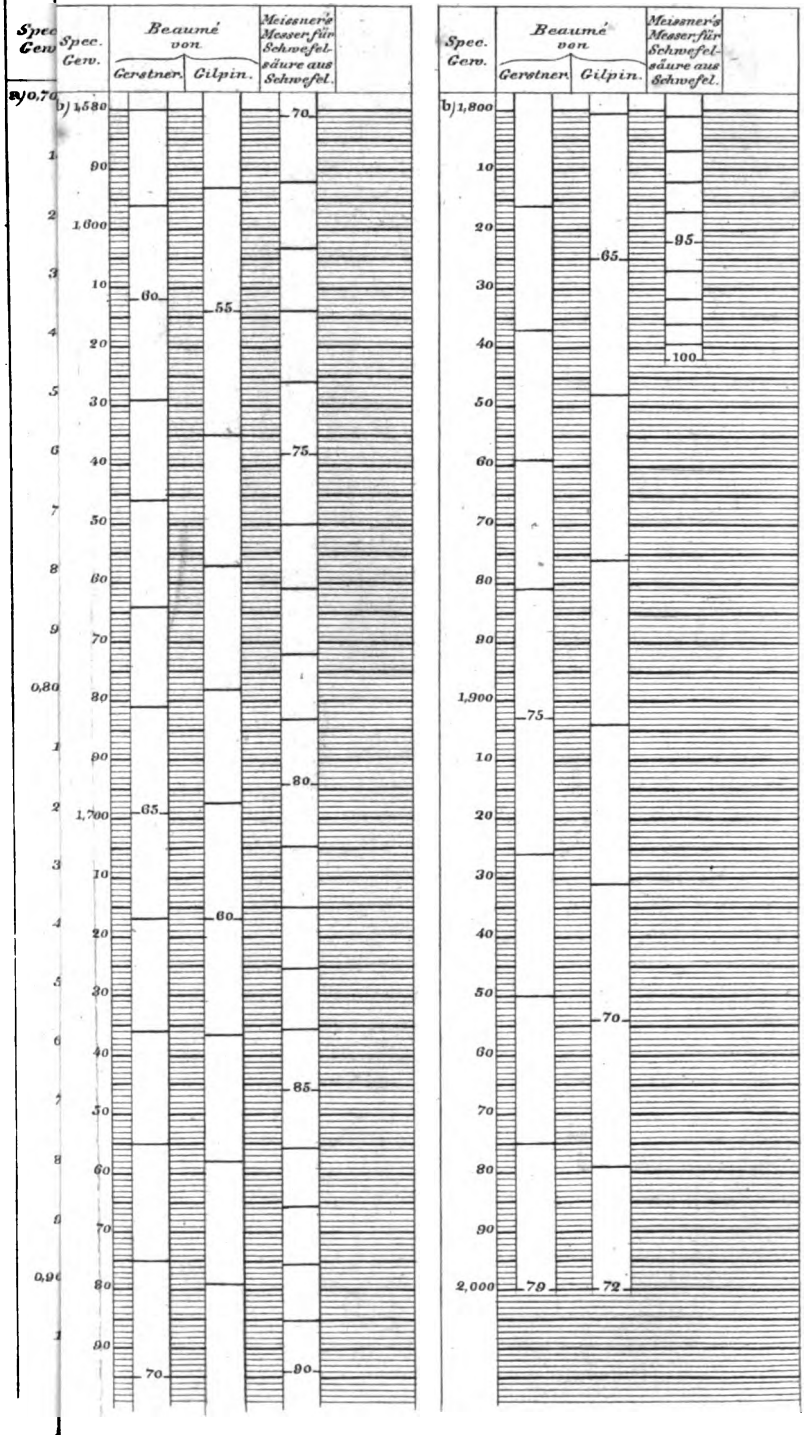


Digitized by Google

Fahrenheit.		Reaumur.	Celsius.	Fahrenheit.		Reaumur.	Celsius.	Fahrenheit.		Reaumur.	Celsius.
	68	16	20		30	0,8	1,1		8	17,7	22,1
	67	15,5	19,4		29	1,3	1,6		9	18,3	22,9
	66	15,1	18,8		28	1,7	2,2		10	18,6	23,3
Kaltes	*65	14,6	18,3		27	2,2	2,7		11	19,1	23,8
Bad.	64	14,2	17,7		26	2,6	3,3		12	19,5	24,4
	63	13,7	17,2		25	3,1	3,8		13	20	25
	62	13,3	16,6		24	3,5	4,4		14	20,4	25,5
	61	12,8	16,1		23	4	5		15	20,8	26,1
	60	12,4	15,5		22	4,4	5,5		16	21,3	26,6
	59	12	15		21	4,8	6,1		17	21,7	27,2
	58	11,5	14,4		20	5,3	6,6		18	22,2	27,7
	57	11,1	13,8		19	5,7	7,2		19	22,6	28,3
	56	10,6	13,3		18	6,2	7,7		20	23,1	28,8
	55	10,2	12,7		17	6,6	8,3		21	23,5	29,4
	54	9,7	12,2		16	7,1	8,8		22	24	30
	53	9,3	11,6		15	7,5	9,4		23	24,4	30,5
	52	8,8	11,1		14	8	10		24	24,8	31,1
	51	8,4	10,5		13	8,4	10,5		25	25,3	31,6
Gemäs-	*50	8	10		12	8,8	11,1		26	25,7	32,2
sigte	49	7,5	9,4		11	9,3	11,6		27	26,2	32,7
Luft.	48	7,1	8,8		10	9,7	12,2		28	26,6	33,3
	47	6,6	8,3		9	10,2	12,7		29	27,1	33,8
	46	6,2	7,7		8	10,6	13,3		30	27,5	34,4
	45	5,7	7,2		7	11,1	13,8		31	28	35
	44	5,3	6,6		6	11,5	14,4		32	28,4	35,5
	43	4,8	6,1		5	12	15		33	28,8	36,1
	42	4,4	5,5		4	12,4	15,5		34	29,3	36,6
	41	4	5		3	12,8	16,1		35	29,7	37,2
	40	3 5/9	4 4/8		2	13,3	16,6		36	30,2	37,7
	39	3,1	3,8		1	13,7	17,2		37	30,6	38,3
	38	2,6	3,3	Künstl.	*0	14 2/9	17 7/9		38	31,4	38,8
	37	2,2	2,7	Eis-	1	14,6	18,3		39	31,8	39,4
	36	1,7	2,2	punkt.	2	15,1	18,8	Queck-	*40	32	40
	35	1,3	1,6		3	15,5	19,4	silber			
	34	0,8	1,1		4	16	20	gefriert.			
	33	0,4	0,5		5	16,4	20,5				
Eis-	*32	0	0		6	16,8	21,1				
punkt.	31	0,4	0,5		7	17,3	21,6				

Digitized by Google

f a, leichtere, b, schwerere Flüssigkeiten als Wasser.

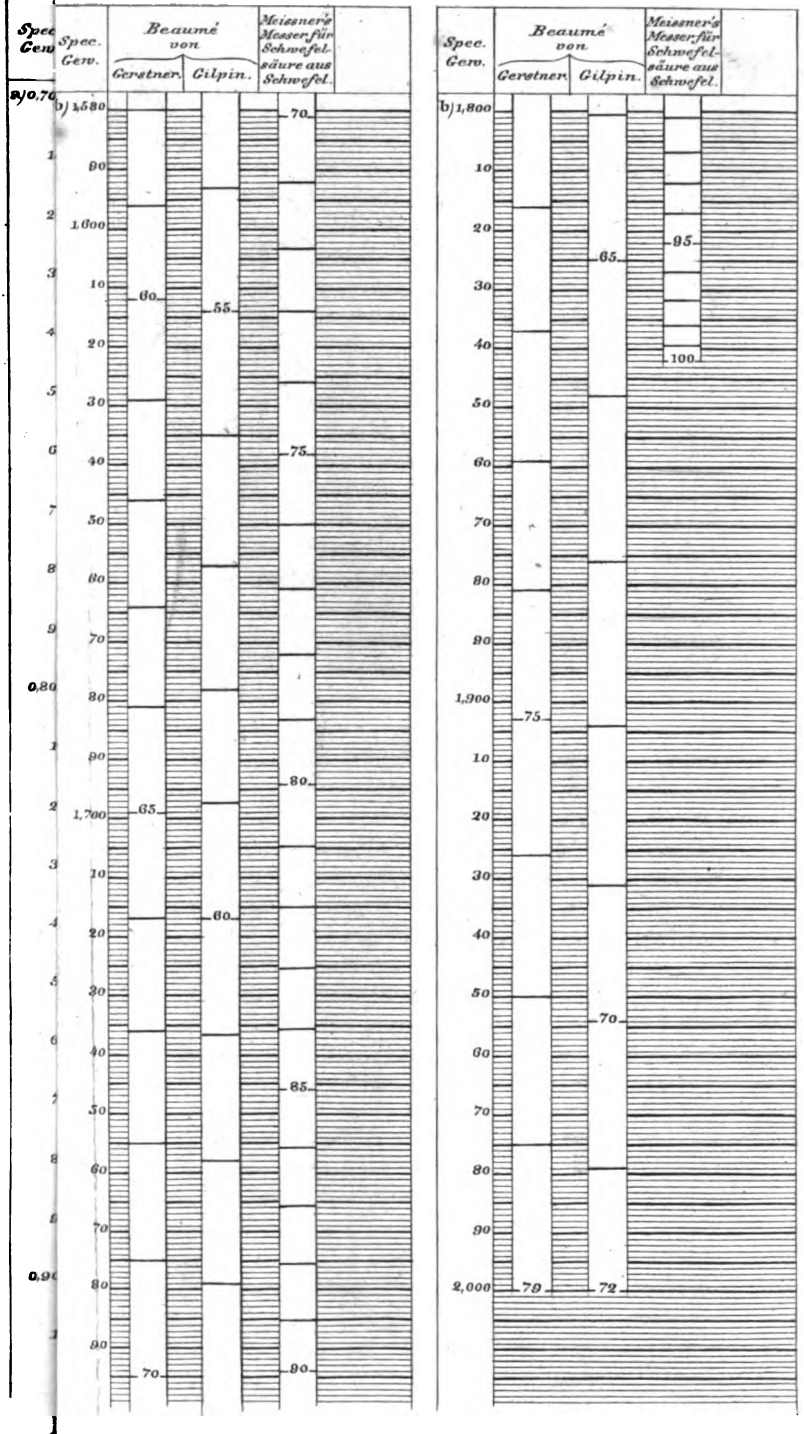


Digitized by Google

	Fahrenheit.	Reaumur.	Celsius.		Fahrenheit.	Reaumur.	Celsius.		Fahrenheit.	Reaumur.	Celsius.
	68	16	20		30	0,8	1,1		8	17,7	22,2
	67	15,5	19,4		29	1,3	1,6		9	18,2	22,7
	66	15,1	18,8		28	1,7	2,2		10	18,6	23,3
Kaltes	*65	14,6	18,3		27	2,2	2,7		11	19,1	23,8
Bad.	64	14,2	17,7		26	2,6	3,3		12	19,5	24,1
	63	13,7	17,2		25	3,1	3,8		13	20	25
	62	13,3	16,6		24	3,5	4,4		14	20,4	25,5
	61	12,8	16,1		23	4	5		15	20,8	26,1
	60	12,4	15,5		22	4,4	5,5		16	21,3	26,6
	59	12	15		21	4,8	6,1		17	21,7	27,2
	58	11,5	14,4		20	5,3	6,6		18	22,2	27,7
	57	11,1	13,8		19	5,7	7,2		19	22,6	28,3
	56	10,6	13,3		18	6,2	7,7		20	23,1	28,8
	55	10,2	12,7		17	6,6	8,3		21	23,5	29,4
	54	9,7	12,2		16	7,1	8,8		22	24	30
	53	9,3	11,6		15	7,5	9,4		23	24,4	30,5
	52	8,8	11,1		14	8	10		24	24,8	31,1
	51	8,4	10,5		13	8,4	10,5		25	25,3	31,6
Gemäs-	*50	8	10		12	8,8	11,1		26	25,7	32,2
sigte	49	7,5	9,4		11	9,3	11,6		27	26,2	32,7
Luft.	48	7,1	8,8		10	9,7	12,2		28	26,6	33,3
	47	6,6	8,3		9	10,2	12,7		29	27,1	33,8
	46	6,2	7,7		8	10,6	13,3		30	27,5	34,4
	45	5,7	7,2		7	11,1	13,8		31	28	35
	44	5,3	6,6		6	11,5	14,4		32	28,4	35,5
	43	4,8	6,1		5	12	15		33	28,8	36,1
	42	4,4	5,5		4	12,4	15,5		34	29,3	36,6
	41	4	5		3	12,8	16,1		35	29,7	37,2
	40	3 5/9	4 4/8		2	13,3	16,6		36	30,2	37,7
	39	3,1	3,8		1	13,7	17,2		37	30,6	38,3
	38	2,6	3,3	Künstl.	*0	14 3/9	17 7/9		38	31,4	38,8
	37	2,2	2,7	Eis-	1	14,6	18,3		39	31,8	39,4
	36	1,7	2,2	punkt.	2	15,1	18,8	Queck-	*40	32	40
	35	1,3	1,6		3	15,5	19,4	silber			
	34	0,8	1,1		4	16	20	gefriert.			
	33	0,4	0,5		5	16,4	20,5				
Eis-	*32	0	0		6	16,8	21,1				
punkt.	31	0,4	0,5		7	17,3	21,6				

Digitized by Google

f a) leichtere, b) schwerere Flüssigkeiten als Wasser.



Digitized by Google

Digitized by Google

TAB. III.

Gewichte.

Preussisches Gewicht,

Das Grundmass für sämmtliche preussische Staaten ist der preussische Fuss, der sogenannte rheinländische Werkfuss = 139,13 Linien des pariser Fusses.

1 pariser Fuss = 12 Zoll = 144 Linien.
1 Zoll = 12 Linien.

Auch der preussische Fuss wird in 12 Zolle und der Zoll in 12 Linien eingetheilt.

Das Gewicht eines preussischen Kubikfusses destillirten Wassers im luftleeren Raume bei einer Temperatur von 15° R. wird in 66 gleiche Theile getheilt. Ein solcher Theil ist ein preussisches Pfund.

Das preussische Pfund, Kramergewicht = 32 Loth.
1 Loth = 4 Quentchen.
1 Pfund = 32 Loth = 128 Quentchen.
1 Centner = 110 Pfund = 3525 Loth = 14080 Quentchen.
Die preuss. Schiffslast = 4000 Pfund.
Das preuss. Pfund, Medicinalgew. = 12 Unz.
1 Unze = 8 Drachm
1 Drachme = 3 Scrupel.
1 Scrupel = 20 Gran

1 Pfund	=	12 Unzen	=	96 Drachmen	=	288 Scrupel	=	5760 Gran
1	—	=	8	—	=	24 —	=	480 —
		1	—	=	3	—	=	60 —

Das Gewicht dieser Theile ist so bestimmt worden, dass das Medicinalpfund 24 preuss. Lothe, die Unze zwei solcher Lothe, die Drachme ein preussisches Quentchen enthält.

Das Gewicht der Münzen, des Goldes und des Silbers wird nach der kölnischen Mark bestimmt, die mit der Hälfte eines Pfundes Kramergewicht genau übereinstimmt.

1 köln. Mark = 288 Gräne.
1 — — = 16 Loth = 64 Quentchen = 3840 Gran.
1 Grän = 13,3333 Gran.

Juwelen werden nach Karaten, und deren Eintheilung in halbe, viertel u. s. w. gewogen.

160 Karat = 9 Quentchen = 540 Gran.
1 — = 3,375 —

Nürnberger Medicinalgewicht und Vergleichung desselben mit dem preussischen Medicinalgewichte.

Die Eintheilung des nürnberger Gewichts ist derjenigen des preussischen Medicinalgewichts gleich.

1 Pfund nürnb. Medicinalgewicht = 357,56686 franz. Grammen.
1 — preuss. — = 350,78348 — —, also
1 nürnb. Pfund = 1,0193377 preuss. Pfund.
= 1 Pfund 1 Drachme 2 Scrupel 14,285 Gran preuss.

1	—	Unze	=	1 Unze			9,282	—	—
1	—	Drachme	=		1 Drachme		1,16	—	—
1	—	Scrupel	=			1 Scrupel	0,387	—	—
1	—	Gran	=				1,019	—	—

Digitized by Google

Neueres französisches Gewicht und Verhältniss desselben gegen das preuss. Medicinalgewicht.

1 franz. Milligramme	=			=	0,046 preuss. Gran.					
1 — Centigramme	=	10 Milligr.		=	0,464	—	—			
1 — Decigramme	=	100	—	=	4,642	—	—			
1 — Gramme	=	1000	—	=	16,42038	—	—			
1 — Decagramme	=	10 Gramme	=			2 Drachm.	2 Scr.	4,204 Gr.		
1 — Hectogramme	=	100	—	=	3 Unz.	3 —	1 —	2,038 —		
1 — Kilogramme	=	1000	—	=	2 Pfd.	10 —	1 —	2 —	0,38 —	
						preuss. Medicinalgewicht.				

Aelteres französiches Gewicht und Vergleichung desselben mit dem neueren französischen Gewichte.

1 Pfund poids de marc = 16 Unzen.
1 Unze = 8 Gros.
1 Gros = 72 Grains.
1 Pfund poids de marc = 16 Unzen = 128 Gros = 9216 Grains.
1 Pfund poids de marc = 489,505 Gramme.
1 Unze — — — = 30,5944 —
1 Gros — — — = 3,82426 —
1 Grain — — — = 9,053445 —
Hingegen 1 Gramme = 18,82745 Grains.

Vergleichung des ältern französischen Gewichts mit dem preussischen Medicinalgewichte.

1 Pfund poids de marc = 1,39546 Pfund.

		= 1 Pfund	1 Unzen	5 Drachmen	2 Scrupel	17,85	Gran		
1 Unze	— =		1 —		1 —	2,365	—		
1 Gros	— =			1 —		2,795	—		
1 Grain	— =					0,87246	—		
						preuss. Medicinalgewicht.			

Englisches Gewicht und Vergleichung desselben mit dem preuss. Medicinalgewichte.

1 Imperial Troy Pound = 12 Unzen.
1 Unze = 20 Penny weight.
1 — — = 24 Gran.
1 — — — = 12 Unzen = 240 — — = 5760 —
1 — — — = 25,5234 preuss. Loth Kramergewicht.
= 1 Pfund 6 Drachmen 5,646 Gran.

1 Unze Troy	= 1,063475 Unze = 1 Unze 1 Scrupel 10,468 Gran	preuss. Medicinalgewicht.
1 Penny weight	= 1 Scrupel 5,5234 Gran	
1 Gran Troy	= 1,06847 Gran	

---

1 Pound Avoir du pois = 16 Unzen.
1 Unze = 16 Drachmen.
1 — — — — = 16 Unzen = 256 Drachmen.
1 — — — — = 34,048 preussische Lothe Kramergewicht.
1 — — — — = 1 Pfd. 3 Unz. 1 Dr. 2 Scrup. 3,2 Gran.

1 Unze avoir du pois	= 0,96906 Unzen = 7 Drachm. 2 Scrupel 5,1488 Gran	preuss. Medicinalgewicht.
1 Drachme Avoir du pois	= 1 Scrupel 9,0748 Gran.	

Digitized by Google

TAB. IV.

Hohlmasse.

Preussisches Hohlmass.

9 berliner Scheffel enthalten 16 preuss. Kubikfuss.
1 — — enthält 3072 — Kubikzoll.
1 — — — 16 Metzen.
1 Metze = 192 preuss. Kubikzolle.
1 Metze = 3 Quart.
1 Quart = 64 pr. Kubikzolle
also 27 Quart = 1 Kubikfuss.

Weinmass.

Oxhoft	Ohm	Eimer	Anker	Quart	Pr. Kubikzolle
1	1½	3	6	180	11520
	1	2	4	120	7680
		1	2	60	3840
			1	30	1920
				1	64

Biermass.

Gebräude	Kufen	Fass	Tonnen	Quart	Pr. Kubikzolle
1	9	18	36	3600	230400
	1	2	4	400	25600
		1	2	200	12800
			1	100	6400
				1	64

Das Messen des Salzes, Kalkes, Gipses, der Stein- und Holzkohlen, der Asche und anderer trockner Waaren geschieht nach Tonnen.
1 Tonne = 4 berliner Scheffel = 12288 preuss. Kubikzolle.
9 Tonnen = 64 Kubikfuss.
Die Leinsaattonnen hingegen = 37⅔ Metzen = 7232 preuss. Kubikzolle.
24 solcher Tonnen = 56½ berliner Scheffel.

Neuere französische Masse und Vergleichung derselben mit dem preussischen Quart.

						Pr. Kubikzoll	Pr. Quart
1 Millilitre	=	1 kubirten	Centimètre	=	1 Millilit.	= 0,05589367	= 0,000873
1 Centilitre	=	10 —	—	=	10 —	= 0,5589367	= 0,0087338
1 Décilitre	=	100 —	—	=	100 —	= 5,589367	= 0,087338
1 Litre	=	1000 —	—	=	1000 —	= 55,89367	= 0,87338
1 Décalitre	=	10 kubirte	Décimètre	=	10 Litre	= 558,9367	= 8,7338
1 Hectolitre	=	100 —	—	=	100 —	= 5589,367	= 87,338
1 Kilolitre oder Stère				=	1000 —	= 55893,67	= 873,38

Digitized by Google

Altes französisches Mass und Verhältniss desselben zum preussischen Masse.

Fruchtmass.

1 Muid = 12 Setiers.
1 Setier = 2 Mines.
1 Mine = 2 Minots.
1 Minot = 3 Boisseaux.
1 Boisseau = 16 Litrons.
1 Muid = 12 Setiers = 24 Mines = 48 Minots = 144 Boisseaux = 2304 Litrons.
1 Boisseau = 126,9529 = nat. Décilitres = 14,0878 preuss. Quart.
= 3,6959 — Metzen.
1 Minot = 14,0877 preuss. Metzen.
1 Mine = 1 Scheffel 6,1754 Metzen preussisch.
1 Setier = 2 Scheffel 12,3508 — —
1 Muid = 33 Scheffel 4,2096 — —

Getreidemass.

1 Muid = 2 Feuillettes = 3 Tierçons = 4 Quartons = 36 Veltes = 228 Pintes.
1 Muid = 2813,704 nat. Décilitres = 245,7509 Quart preussisch.
= 81,9169 Metzen.
1 Quart oder Pot = 2 Pintes.
1 Pinte = 2 Setiers.
1 Setier = 2 Chopines.
1 Chopine = 2 Poissons.
1 Poisson 4 Roquilles.
1 Quart = 19,04294 nat. Décilitres = 1,66347 preuss. Quart.
1 Pinte = 0,83458 — —

Englische Körpermasse.

1 Cubik Foot (1728 englische Kubikzoll) = 1582,667 preussische Kubikzolle.
59 englische Kubikfuss sind daher beinahe gleich 54 preussischen Kubikfuss.

Englische Hohlmasse.

1 Chaldron	= 73438,7	preussische	Kubikzoll.
1 Corn Quarter	= 16253,05	—	—
1 Sack	= 6094,80	—	—
1 Bushel	= 2031,63	—	—
1 Imperial Gallon	= 253,954	—	—

Hiernach ist:

1 Corn Quarter	= 5	preuss. Scheffel	4 Metzen	125	Kubikzoll.	
1 Sack	= 1	—	—	15	—	142,9 —
1 Bushel	= 10	—	Metzen	141,6	Kubikzoll.	
1 Gallon	= 3	—	Quart,	61,95	Kubikzoll oder nahe	$3^{30}/_{31}$ Quart.

---

1 Sack = 3 Bushel.
1 Bushel = 8 Gallons.
1 Gallon = 8 Pinten.
1 Pinte englisch = 0,495968 (also beinahe ½) preussisches Quart.

Druck von F. A. Brockhaus in Leipzig.

Digitized by Google

Verbesserungen.

S. 25 Z. 14 von oben statt LEMARY lies LEMERY.
- 25 - 18 - unten - GORRICELLI lies TORRICELLI.
- 46 - 1 - - - Tarbium lies Terbium.
- 54 - 16 - oben - praecipitandi lies praecipitanti.
- 83 - 11 - - - Chlorsauerstoff lies Kohlensauerstoff.
- 84 - 17 - unten - $\dot{P}t + \dot{N}H^3$ lies $\dot{P}t + \dot{N}H^3$.
- 95 - 7 - oben - 1 Aeq. Wasser lies 3 Aeq. Wasser.
- 101 - 24 - - schalte hinter „essigsaures" ein „Natron".
- 103 - 12 - - statt GEHLER lies GEHLEN.
- 110 - 23 - - - Anthyloxyd lies Aethyloxyd.
- 133 - 1 - unten - umstürzenden lies einstürzenden.
- 135 - 15 - - - 25,06 lies 25,96.
- 139 - 11 - oben - salzsaures lies salpetersaures.
- 140 - 6 - unten - aufgetrieben lies ausgetrieben.
- 141 - 10 - oben - besand lies bestand.
- 141 - 3 - unten - nur lies nun.
- 141 - 10 - - - Kohlensäure lies Kohlensaure.
- 143 - 20 - oben - Phosphorsäure lies Phosphorstückchen.
- 143 - 27 - - - Salpeters lies Phosphors.
- 157 - 25 - - - $C^2H^4 + \dot{H}$ lies $C^2H^4 + 2\dot{H}$.
- 179 - 24 - unten - $\ddot{S} + 2HS = 2\dot{H} + 3S$ lies $\ddot{S} + 3HS = 3\dot{H} + 4S$.
- 185 - 7 - oben - Kalihydrat lies Kalkhydrat.
- 218 - 16 - unten - C^5H^5O lies C^4H^5O.
- 235 - 23. 24. 25 von oben statt Mocca lies Rocca.
- 249 - 4 u. folg. - - - $\dot{N}H$ lies $\dot{N}H^4$.
- 278 - 16 von unten statt und lies von.
- 295 - 20 - - - gegossene lies abgezogene.
- 314 - 8 - oben - Wassertheilchen lies Massentheilchen.
- 317 - 6 - unten - GEHLER lies GEHLEN.
- 318 - 23 - - - Lauge lies Lage.
- 318 - 13 - - - $\dot{A}sH^3$ lies AsH^3.
- 331 - 7 - - - Schwefelnatrium lies Schwefelantimon.
- 393 - 7 - - - Gase lies Glase.
- 431 - 11 - oben - brennen lies brenne.
- 489 - 17 - - - Catin lies Cetin.
- 549 - 23 - unten - Salpeter lies Salpetersäure.
- 551 - 1 - oben schalte hinter „zu" ein „sehr".
- 571 - 19 - - statt gestört lies zerstört.
- 622 - 23 - unten - $DaH^2O + 2Da$ lies $DaH^2O + 2\dot{D}a$.
- 628 - 6 - - - Elemi lies Elemin.
- 630 - 16 - oben - Wäsme lies Wärme.
- 681 - 7 - unten - Bilinardin lies Biliverdin.
- 698 - 22 - - - $2\dot{F}e\ddot{S}5$ lies $2\dot{F}e\ddot{S}$.
- 698 - 19 - - - 34,77 lies 3477.
- 715 - 24 - - - nur lies mir.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

COUNTWAY LIBRARY
HC 2FZ1

Digitized by Google